

Entwicklung eines neuen Konzepts zur Steuerung der thermischen Ausdehnung von glaskeramischen Verbundwerkstoffen mit angepasster Fließfähigkeit am Beispiel der Hochtemperatur-Brennstoffzelle

Eric Wanko

Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralabteilung Technologie (ZAT)

Entwicklung eines neuen Konzepts zur Steuerung der thermischen Ausdehnung von glaskeramischen Verbundwerkstoffen mit angepasster Fließfähigkeit am Beispiel der Hochtemperatur-Brennstoffzelle

Eric Wanko

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 105

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-705-4

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <<http://dnb.d-nb.de>> abrufbar.

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
D-52425 Jülich
Telefon (02461) 61-5368 · Telefax (02461) 61-6103
E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2011

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 105

D 82 (Diss., RWTH Aachen University, 2010)

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-705-4

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)
unter <http://www.fz-juelich.de/zb/juwel>

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand im Zeitraum von April 2006 bis Juni 2009 am Forschungszentrum Jülich GmbH, Zentralabteilung Technologie in Kooperation mit dem Institut für Gesteinshüttenkunde der RWTH-Aachen University.

Herrn Professor Dr. Reinhard Conradt danke ich ganz herzlich für die Bereitstellung des interessanten Forschungsgebietes sowie die hervorragende Betreuung mit zahlreichen Ratschlägen und Anregungen.

Herrn Professor Dr. Uwe Reisgen danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats, für die Zeit am Forschungszentrum Jülich GmbH und der ausgezeichneten Arbeitsbedingungen.

Frau Dr. Sonja Groß danke ich für die Übernahme des Drittgutachtens und für die freundliche Zusammenarbeit am Forschungszentrum Jülich GmbH.

Mein besonderer und herzlicher Dank gilt Herrn Dipl.-Ing. Wolfgang Wilsman für die unermüdliche Diskussionsbereitschaft, die zahlreichen Anregungen und stete Hilfestellung sowie die kritische Durchsicht dieses Manuskripts.

Allen Institutsangehörigen der Zentralabteilung Technologie am Forschungszentrum Jülich GmbH und am Lehrstuhl für Glas und Keramische Verbundwerkstoffe der RWTH-Aachen gilt der Dank für die gute Atmosphäre, ihre Hilfsbereitschaft und kompetente Unterstützung. Insbesondere danke ich Frau Tanja Mund, Herrn Dr. Arno Kaiser, Herrn Dr. Andreas Prange, Herrn Dipl.-Ing. M. Pap, Herrn Dipl.-Ing. Thomas Koppitz, Herrn Kai Fischer, Herrn Klaus Watermeyer, Herrn Dipl.-Min. Malte Grimm und Herrn M.Sc. Widiya Jatmiko für ihre technische und logistische Unterstützung.

Meinen Kollegen Stefan Reichle und Dr. Jean Bernhard Bouche danke ich für die aufregenden Diskussionen und die schöne gemeinsame Zeit am Forschungszentrum Jülich GmbH.

Studienkollegen und Freunden Herrn Dr. Andy Laungany und Herrn Dipl.-Chem. Sven Englert gilt mein Dank für ihre ständige moralische Unterstützung.

Wertvolle seelische Unterstützung gaben mir mein Sohn Luis-Denis und Natascia Cuppoletta.

Zuletzt danke ich von Herzen meiner Mutter, die mir diesen Weg ermöglichte.

Gewidmet an meinem verstorbenen Vater

Denis Wanko

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Stand des Wissens	5
2.1.	Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)	5
2.1.1	Funktionsweise, Konzept und Aufbau	6
2.1.2.	Design und Werkstoffe	10
2.1.3.	Anforderungen an die Lotmaterialien	16
2.2.	Lotmaterialien für Hochtemperatur-Werkstoffe	17
2.2.1.	Glasige, glaskeramische und Komposit-Lote	17
2.2.2.	Metallische Lote, Pressdichtungen und alternative Dichtungsvarianten	22
2.3.	Applikations- und Fügeverfahren	25
2.3.1.	Applikationsverfahren	25
2.3.2.	Fügeverfahren	26
3.	Theoretische Grundlagen, Konzepte und Entwicklungs-strategien	28
3.1.	Wissensbasierte Entwicklungsstrategien	28
3.1.1.	Beziehung zwischen Anforderungsprofil und Werkstoffeigenschaften	28
3.1.2.	Rechnergestützte Werkzeuge zur Vorauswahl geeigneter Lotbasis-Systeme	29
3.1.3.	Entwicklungsstrategie zur Entkopplung der einzustellenden Eigenschaften	30
3.2.	Konzepte zur Steuerung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Lotmaterialien	31
3.2.1.	Steuerung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten durch rechnergestützte Werkzeuge	31
3.2.2.	Steuerung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten durch gezielte Kristallisation geeigneter Phasen	31
3.2.3.	Steuerung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten durch Beimengung kristalliner festen Phase	32
3.3.	Strategien zur Steuerung der Fließfähigkeit von Lotmaterialien beim Fügen	34
3.3.1.	Erhöhung der Fließfähigkeit durch Zugabe von Flussmitteln und durch gezielte Reduzierung der Partikelgröße	35
3.3.2.	Erhöhung der Fließfähigkeit durch Auswahl von Stoffssystemen mit niedrigen Eutektika	36
3.3.3.	Erhöhung der Fließfähigkeit durch Zugabe von Phasen mit niedrigen Eutektika	37

4.	Experimentelle Arbeiten	39
4.1.	Werkzeuge zur Durchführung experimenteller Arbeiten	39
4.1.1.	Rohstoffe	39
4.1.2.	Auswahl der Lotbasis-Systeme	39
4.1.3.	Charakterisierungsmethoden	45
4.2.	Thermochemische Berechnung konstitutioneller Glaszusammensetzungen	53
4.3.	Experimentelle Durchführung	55
4.3.1.	Probenherstellung	55
4.3.2.	Messung des Ausdehnungskoeffizients- und Kristallisationsverhaltens	56
4.3.3.	Messung der Viskositäten	61
4.4.	Füge- und Auslagerungsverhalten	63
4.5.	Fehlerbetrachtung	65
5.	Ergebnisse und Diskussion	66
5.1.	Untersuchung des Kristallisationsverhaltens	66
5.1.1.	Untersuchung des Kristallisationsverhaltens von Glasmatrizen aus ternären Systemen	66
5.1.2.	Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten der Glaszusammensetzungen aus quaternären Systemen	72
5.1.3.	Untersuchung des Kristallisationsverhaltens der Zusatz-Glasmatrizen	76
5.2.	Dilatometrische und Röntgenbeugungs-Untersuchungen	79
5.2.1.	Dilatometrische Untersuchungen des Füllstoffes, Glasmatrizen und ihrer kristallinen Zustandes	79
5.2.2.	Dilatometrische Untersuchungen hergestellter glaskeramischen Verbundwerkstoffe und ihres kristallinen Zustandes	84
5.2.3.	Qualitative Untersuchungen am glaskeramischen Verbundwerkstoffe im kristallinen bzw. Teilkristallinen Zustand (Röntgenbeugung; Lichtmikroskopie und REM-EDX-Untersuchungen)	89
6.	Untersuchungen zur Steuerung der Fließfähigkeit; Füge- und Auslagerungsversuche	94
6.1.	Vergleich der modellierten und experimentellen Viskositätskurven	94
6.2.	Steuerung der Fließfähigkeit bzw. Anpassung der Fügetemperatur	96
6.2.1.	Effekt einer dispersen Phase	96
6.2.2.	Untersuchung der Steuerung der Fließfähigkeit durch Zumischung von Phasen als Flussmittel in das Lotmaterial	97
6.2.3.	Füge- und Auslagerungsversuchen	99
7.	Zusammenfassung	107

8. Summary	110
Anhang	111
Literaturverzeichnis	122

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1. Grundlegende Funktionsweise einer Brennstoffzelle.	8
Abb. 2-2. Darstellung eines Stacksbaus am Beispiel des E-Designs. (Hier Gegenstromanordnung mit interner Gasverteilung).	10
Abb. 2-3. CS-Design für die mobile Anwendung.	11
Abb. 2-4. Einfache Darstellung aller verwendeten Zellkomponente in der SOFC. ..	12
Abb. 2-5. Das ternäre Phasendiagramm BaO-CaO-SiO ₂ : eingezeichnete Flächen geben Tendenzen des Ausdehnungs- und Kristallisationsverhaltens wieder [Schw 2004].	15
Abb. 2-6. Zusammenhang zwischen thermischem Ausdehnungskoeffizienten und Erweichungstemperatur verschiedener Glaslote [Don 1993]; [Con 2006].	19
Abb. 2-7. Auftragung der Lotpaste mit einem 2D-Dispenser (FZJ-Applikationsmethode).	26
Abb. 2-8. Schematischer Ablauf eines Fügeprozesses der SOFC in FZJ [Gro 2005c].	27
Abb. 3-1. Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten α eines Glaslotes mit $\alpha = 9.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ an einen Stahl mit $\alpha = 12.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ durch Zumischen eines Metallpulvers mit $\alpha = 15.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; nach [Ver 2004].	34
Abb. 3-2. Entwicklung der Schmelze (berechnet mit FACTSAGE) eines ternären Lotbasis-Systems mit einem geeigneten Flussmittel (hier B ₂ O ₃) [Con 2009].	36
Abb. 3-3. Solidustemperaturen im ternären System CaO-MgO-V ₂ O ₅ [Ara 1981]. ...	38
Abb. 4-1a. Lotbasis-System BaO-MgO-SiO ₂ mit dem Koexistenz-Bereich BS-B ₂ S ₃ -B ₂ MS ₂ (1 = BS-B ₂ S ₃ -B ₂ MS ₂).	41
Abb. 4-1b. Lotbasis-System BaO-B ₂ O ₃ -SiO ₂ mit den Koexistenz-Bereiche BS-BB'-B ₃ B' (4 = BS-BB'-B ₃ B') und BS-B ₂ S ₃ -BB' (2 = BS-B ₂ S ₃ -BB').	41
Abb. 4-1c. Lotbasis-System BaO-CaO-B ₂ O ₃	42
Abb. 4-2a. Lotbasis-System BaO-CaO-B ₂ O ₃ -SiO ₂ mit dem Koexistenz-Bereich BS-BB'-B ₃ B'-CB ₂ B' (3 = BS-BB'-B ₃ B'-CB ₂ B').	42
Abb. 4-2b. Lotbasis-System BaO-MgO-B ₂ O ₃ -SiO ₂ mit dem Koexistenz-Bereich BS-B ₂ S ₃ -B ₂ MS ₂ -BB' (5 = BS-B ₂ S ₃ -B ₂ MS ₂ -BB').	43
Abb. 4-3a. Koexistenz-Bereiche 1 , 2 , 3 quaternäres Lotbasis-Systems BaO-MgO-B ₂ O ₃ -SiO ₂	43
Abb. 4-3b. Koexistenz-Bereiche 4 , 5 quaternäres Lotbasis-Systems BaO-CaO-B ₂ O ₃ -SiO ₂	44

Abb. 4-4. Zusatz-Phase $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ [Lev 1962].	45
Abb. 4-5. Verlauf eines Glassinterns bzw. einer kristallisierten Phase.	47
Abb. 4-6. Verlauf einer DSC-Kurve (amorphe bzw. kristallisierte B_3S_5 Zusammensetzung).	48
Abb. 4-7. Sandwichprobe aus zwei Crofer22-Stahlplatten (50 x 50 mm).	50
Abb. 4-8. Charakteristische Fixpunkte einer Probe an die Erhitzungsmikroskopie.	51
Abb. 4-9. Temperatur-Zeit-Diagramm $T(t)$ synthetisierten kristallinen Füllstoffs (BS-Phase).	56
Abb. 4-10. $T(t)$ -Diagramm Glassinterprobe.	58
Abb. 4-11. $T(t)$ -Diagramm kristallisierter Probe.	58
Abb. 4-12. Kurve mit der Kristallisations- und Keimbildungsgeschwindigkeit [Sal 1982].	60
Abb. 4-13. Rasche Abschätzung des für die Kristallisation kritischen Temperaturbereiches anhand der Liquidustemperatur und der Viskositäts-Temperatur-Funktion; Beispiel: Glasmatrix 2a. Nach Gleichung 4-6 berechneter Kurve.	61
Abb. 5-1. Untersuchte ternäres Lotbasis-Systems BaO-MgO-SiO_2 (BMS).	67
Abb. 5-2. DSC-Kurven binärer Bariumsilicat-amorphe Phase.	68
Abb. 5-3. DSC-Kurve im ausgewählten Koexistenz-Bereich $\text{BS-B}_2\text{S}_3\text{-B}_2\text{MS}_2$ des Lotbasis-Systems BaO-MgO-SiO_2 . (von $\text{BS-R15-B}_2\text{MS}_2$).	69
Abb. 5-4. DSC-Kurven im ausgewählten Koexistenz-Bereich $\text{BS-B}_2\text{S}_3\text{-B}_2\text{MS}_2$ des Lotbasis-Systems BaO-MgO-SiO_2 (von $\text{BS-R16-B}_2\text{MS}_2$).	70
Abb. 5-5. DSC-Kurven Glasmatrizen ternären System. Lotbasis-System $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Koexistenz-Bereich $\text{BS-BB}'\text{-B}_2\text{S}_3$).	71
Abb. 5-6. DSC-Kurven Glaszusammensetzungen ternäres Lotbasis-Systems $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Koexistenz-Bereich $\text{BS-BB}'\text{-Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6$).	72
Abb. 5-7. DSC-Kurven generierter Glaszusammensetzungen (Glasmatrizen) aus dem quaternären Lotbasis-System $\text{BaO-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Koexistenz-Bereich $\text{BS-BB}'\text{-B}_2\text{S}_3\text{-B}_2\text{MS}_2$).	73
Abb. 5-8. Rasche Abschätzung des für die Kristallisation kritischen Temperaturbereiches anhand der Liquidustemperatur und der Viskositäts-Temperaturfunktion; Beispiel: Glasmatrix 3a. Nach Gleichung 4-5 berechneter Kurve.	75
Abb. 5-9. DSC-Kurven Glasmatrizen quaternären System. Lotbasis-System $\text{BaO-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Koexistenz-Bereich $\text{BS-BB}'\text{-Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{-CaBa}_2\text{B}_2\text{O}_6$).	76
Abb. 5-10. DSC-Kurven Zusat-Glasmatrizen (ZGM).	77
Abb. 5-11a. Relatives Kristallisationsverhalten nach Weinberg aufgelöst und aufgetragen gegen ausgewählte Glasmatrizen. Je höher der Wert, umso stabiler ist die Glaszusammensetzung gegen die Kristallisation.	78

Abb. 5-11b. Relatives Kristallisationsverhalten nach Hrubý aufgelöst und aufgetragen. gegen ausgewählte Glasmatrizen. Je höher der Wert, umso stabiler ist die Glaszusammensetzung gegen die Kristallisation.	79
Abb. 5-12. Ternäres Lotbasis-System BaO-MgO-SiO ₂ (BMS).	81
Abb. 5-13. Dilatometrische-Kurven amorphe synthetisierte binäre Phase des Bariumsilicat (BS)-Systems.	82
Abb. 5-14. Dilatometrische-Kurven durchkristallisierte synthetisierte Phase des Bariumsilicat (BS)-Systems.	82
Abb. 5-15. Dilatometrische-Kurven durchkristallisierte synthetisierte Phase des Systems BMS.	83
Abb. 5-16. Dilatometrische Kurven ausgewählten Koexistenz-Bereich BS-B ₂ S ₃ -B ₂ MS ₂ (1).	84
Abb. 5-17. Dilatometrische Kurven Glaskomposit aus dem ausgewählten Koexistenz-Bereich BS-B ₂ S ₃ -B ₂ MS ₂ (1).	85
Abb. 5-18. Lineare Korrelation des thermischen Ausdehnungskoeffizienten in Abhängigkeit der beigemischten kristallinen BS-Phase. Ausgewählter Koexistenz-Bereich BS-B ₂ S ₃ -B ₂ MS ₂ (1).	86
Abb. 5-19. Lineare Korrelation des thermischen Ausdehnungskoeffizienten in Abhängigkeit der beigemischten kristallinen BS-Phase. Ausgewählten Koexistenz-Bereichs BS-B ₂ S ₃ -B ₂ MS ₂ (1), B ₂ S ₃ als Glasmatrix. (Fehlerabweichung ± 0,3).	87
Abb. 5-20. Dilatometrische-Kurven Glaskomposit aus dem ausgewählten Koexistenz-Bereichs BS-BB'-B ₂ S ₃ -B ₂ MS ₂ (3). Gesinterte GKK.	88
Abb. 5-21. Lineare Korrelation des thermischen Ausdehnungskoeffizienten in Abhängigkeit der beigemischten kristallinen BS-Phase. Ausgewählter Koexistenz-Bereich BS-BB'-B ₂ S ₃ -B ₂ MS ₂ (3).	89
Abb. 5-22. Röntgenstrukturen der kristallisierten Glaskeramik-Kompositen mit unterschiedlichem Massenverhältnis zwischen kristallinem Füllstoff BS und der Glasmatrix B ₂ MS ₂ im ausgewählten Koexistenz-Bereichs BS-B ₂ S ₃ -B ₂ MS ₂ (1).	90
Abb. 5-23. Röntgenstrukturen der kristallisierten Glaskeramik-Kompositen mit unterschiedlichem Massenverhältnis zwischen kristallinem Füllstoff BS und der Glasmatrix B ₂ MS ₂ des ausgewählten Koexistenz-Bereichs BS-BB'-B ₂ S ₃ -B ₂ MS ₂ (3).	91
Abb. 5-24. REM Analyse GKK 1a1, 1a2 und 1a3. Auflösung: 500 µm. (Hier haben die kleine blauen und weißen Beschriftungen auf Bild 1a2 und 1a3 keine Bedeutungen)	92
Abb. 5-25. Lichtmikroskopische Untersuchung an den kristallisierten GKK 3a1, 3a2 und 3a3. Auflösung: 500 µm.	93

Abb. 6-1. Modellierte Viskositätskurven der generierten Glaszusammensetzungen (GM).	94
Abb. 6-2a. Vergleich der gemessenen, linearisierten und der modellierten Viskositätsdaten (GM = 2a).	95
Abb. 6-2b. Vergleich der gemessenen, linearisierten und den modellierten Viskositätsdaten (GM = 3a).	96
Abb. 6-3. Berechnete Viskositätskurven aus der gemessenen Glaskeramik-Kompositen (GKK) mit Variation des Massenverhältnisses (GM = 2a). Hier wurde die Viskositätskurve mit der Gleichung 4-9 berechnet.	97
Abb. 6-4. Füge temperatures in Abhängigkeit von ZGM (II) $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (II).	98
Abb. 6-5. Füge temperatures in Abhängigkeit von ausgewählten ZGM (I, II, III und IV).	98
Abb. 6-6. T(t)-Diagramm der Füge- und Auslagerungsversuche.	99
Abb. 6-7. Füge temperatures (T_F) der Glasmatrizen 3a, 3b und 3c.	100
Abb. 6-8. REM-EDX Untersuchung der GKK 2a1 (mit Korngröße $< 32 \mu\text{m}$) nach dem Fügeprozess (Vergrößerung: 1 = $100 \mu\text{m}$; 2 = $20 \mu\text{m}$ und 3 = $10 \mu\text{m}$). ...	102
Abb. 6-9. Füge temperatures (T_F) der Glasmatrizen 4a, 4b, 5a und 5b.	103
Abb. 6-10. REM-EDX Untersuchung der GKK 5a1 nach dem Fügeprozess. Variation der Fügezeiten: Probe 1 = 1 h; Probe 2 = 5 h und Probe 3 = 10 h.	104
Abb. 6-11. REM-EDX Untersuchung der GKK 1a1 mit den Zusatzphasen $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ und $\text{MgO-V}_2\text{O}_5$ nach dem Fügeprozess. Füge temperature 900°C bei A bzw. 1050°C bei B. Leckrate $10^{-4} \text{ mbar}\cdot\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$ bei B bzw. $10^{-9} \text{ mbar}\cdot\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$ Fügezeit von 1 h.	106
Abb. 8-1. DSC-Kurven ausgewählten Zusammensetzungen aus dem ternären Lotbasis-System BMS.	111
Abb. 8-2a. XRD-Ergebnisse kristallisierter BMS Phase (bei $950^\circ\text{C}/100 \text{ h}$ Haltezeit).	112
Abb. 8-2b. XRD-Ergebnisse kristallisierter BM_2S_2 Phase (bei $950^\circ\text{C}/100 \text{ h}$ Haltezeit).	112
Abb. 8-2c. XRD-Ergebnisse kristallisierter B_3MS_2 Phase (bei $880^\circ\text{C}/100 \text{ h}$ Haltezeit).	113
Abb. 8-2d. XRD-Ergebnisse kristallisierter BMS_3 Phase (bei $950^\circ\text{C}/100 \text{ h}$ Haltezeit).	113
Abb. 8-2e. XRD-Ergebnisse kristallisierter B_2MS_2 Phase (bei $950^\circ\text{C}/100 \text{ h}$ Haltezeit).	114
Abb. 8-2f. XRD-Ergebnisse kristallisierter MS Phase (bei $950^\circ\text{C}/100 \text{ h}$ Haltezeit).	114
Abb. 8-2g. XRD-Ergebnisse kristallisierter BS Phase (bei $950^\circ\text{C}/100 \text{ h}$ Haltezeit).	115

Abb. 8-2h. XRD-Ergebnisse kristallisierter BS_2 Phase (bei 950 °C/100 h Haltezeit).....	115
Abb. 8-2i. XRD-Ergebnisse kristallisierter B_5S_8 Phase (bei 950 °C/100 h Haltezeit).....	116
Abb. 8-2j. XRD-Ergebnisse kristallisierter B_2S_3 Phase. (bei 950 °C/100 h Haltezeit).....	116
Abb. 8-3a. $\text{MgO-V}_2\text{O}_5$ Zusatz-Phase [Spe 1971]......	117
Abb. 8-3b. $\text{CaO-V}_2\text{O}_5$ Zusatz-Phase [Fed 1971].	117
Abb. 8-4a. Freie Enthalpie ΔG verschiedener Oxidationsreaktionen in kJ je mol O_2 , dargestellt im sog. Ellingham-Diagramm als Funktion der Temperatur; die in einer SOFC brennstoffseitig anliegende Atmosphäre ist durch die gestrichelte Linie gekennzeichnet; der Sauerstoffpartialdruck beträgt ca. 10^{-22} ; in dieser Atmosphäre ist Fe bei 800 °C vollständig reduziert, Al, Cr und Si werden aber oxidiert [Con 2005].	118
Abb. 8-4b. Freie Enthalpie ΔG der Bildung verschiedener Oxide jeweils aus dem reinen Metall und Sauerstoff in kJ je mol O_2 , dargestellt im sog. Ellingham-Diagramm als Funktion der Temperatur; die Symbole auf der linken Ordinate sind (von oben nach unten) dem Sauerstoffpartialdruck, dem $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnis bzw. dem CO/CO_2 -Verhältnis zugeordnet; links außen ist das einer elektrochemischen Spannung von 1 V (entsprechend vier Elektronen: $\text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{O}^{2-} + 4\text{e}^-$) äquivalente Intervall markiert; anhand der Skalen rechts außen ist die Verschiebung der oxidspezifischen Kurven für von 1 verschiedene Oxidaktivitäten abzulesen [Con 2005].	119
Abb. 8-4c. Phasenstabilitätsdiagramme (sog. Pourbaix-Diagramme) der Systeme R-Cr-O bei 800 °C für R = Mg, Ba dargestellt als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes $P(\text{O}_2)$ (in Bar) und der thermodynamischen Aktivität des jeweiligen Oxids MgO und BaO. In der SOFC, $-40 < \log P(\text{O}_2) < 0$; $\log a(\text{BaO}) > -10$ in der meistens Silikaten [Vie 2009].	120
Abb. 8-5. $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System [Lev 1953].	121

Tabellenverzeichnis

Tab. 2-1. Übersicht über die derzeit verwendeten Brennstoffzellen-Typen	6
Tab. 2-2. SOFC-Komponenten, Schichtdicke und thermischer Ausdehnungskoeffizient.	12
Tab. 2-3. Metalllot für die Hochtemperatur-Werkstoffe.	23
Tab. 3-1. Binäre, alkalifreie Oxidsysteme mit niedriger Liquidustemperatur	38
Tab. 4-1. Verwendete Rohstoffe für die in dieser Arbeit hergestellten Lotmaterialien	39
Tab. 4-2. Glaszusammensetzungen und Koexistenz-Bereich $\text{BS-B}_2\text{S}_3\text{-B}_2\text{MS}_2$ (1) des ternären Lotbasis-Systems BMS.	54
Tab. 4-3. Glaszusammensetzungen der Koexistenz-Bereiche $\text{BS-B}_2\text{S}_3\text{-BB'}$ (2), $\text{BS-B}_2\text{S}_3\text{-BB'-B}_2\text{MS}_2$ (3) des quaternären Lotbasis-Systems BB'MS	54
Tab. 4-4. Glaszusammensetzungen der Koexistenz-Bereiche $\text{BS-B}_3\text{B'-BB'}$ (2), $\text{BS-B}_3\text{B'-BB'-CB}_2\text{B'}$ (5) des quaternären Lotbasis-Systems BB'CS	55
Tab. 4-5. Verwendete Glaskeramik-Komposite	59
Tab. 5-1. Ermittelte charakteristischen Temperaturen der synthetisierten Glaszusammensetzungen des Lotbasis-Systems.	69
Tab. 5-2. Ermittelte, berechnete nach Gleichung 5-1 und aus der Literatur (siehe Abb. 8-5) charakteristische Temperaturen der synthetisierten amorphen Glaszusammensetzungen (GM) und berechneten relativen Kristallisationsgeschwindigkeit nach Weinberg und nach Hrubý. Hier ist T_{eu} = eutektische Schmelztemperatur aus der DSC-Messungen, T^{m} = Schmelztemperatur aus der DSC-Messungen, $T_{\text{liqber.}}$ = berechnete Liquidustemperatur, T_{liqHSM} = ermittelte Liquidus-temperatur aus der Erhitzungsmikroskopie nach DIN 51730.....	74
Tab.5-3. Charakteristische Temperaturen aus den DSC-Kurven untersuchter Zusatz-Glasmatrizen.	77
Tab. 6-1. Ergebnisse der Fügeversuche alle entwickelten Glas und Glaskeramik-Kompositloten des quaternären Lotbasis-Systems BB'MS . T_{F} = Füge-temperatur, F_z = Fügezeit, WW. = Wechselwirkung.	101
Tab.6-2. Ergebnisse der Fügeversuche alle entwickelte Glas und Glaskeramik-Kompositen des quaternären Lotbasis-Systems BB'CS	103
Tab. 6-3. Ergebnisse der Fügeversuche GKK 1a1 aus dem Lotbasis-System BMS mit Zugabe an ZGM (II) bzw. ZGM (IV) zur Reduzierung der Fügetemperaturen.....	105

Symbolverzeichnis und Abkürzungen

AFC	Alkalische BSZ	
B	BaO	Bariumoxid
BS	BaO·SiO ₂	Bariumsilicat
BS ₂	BaO·2SiO ₂	Bariumdisilicat
B ₂ S	2BaO·SiO ₂	
B ₂ S ₃	2BaO·3SiO ₂	
B ₃ S ₅	3BaO·5SiO ₂	
B ₅ S ₈	5BaO·8SiO ₂	
BMS	BaO·MgO·SiO ₂	
BM ₂ S ₂	BaO·2MgO·2SiO ₂	
B ₂ MS ₂	2BaO·MgO·2SiO ₂	
BMS ₃	BaO·MgO·3SiO ₂	
B ₃ MS ₂	3BaO·MgO·2SiO ₂	
B´	B ₂ O ₃	Boroxid
B´´	Bi ₂ O ₃	Wismutoxid
B´´B´	Bi ₂ O ₃ ·B ₂ O ₃	
BB´	BaO·B ₂ O ₃	Bariumborat
B ₃ B´	3BaO·B ₂ O ₃	
BSZ	Brennstoffzelle	
C	CaO	Calciumoxid
CB ₂ B´	CaO·2BaO·B ₂ O ₃	
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse	
F _Z	Fügezeit	
FZJ	Forschungszentrum Juelich	
GKK	Glaskeramik-Komposit	
GM	Glasmatrix	
LSM	Strontiumstabilisiertes Lanthanmanganat	
M	MgO	Magnesiumoxid
MCFC	Schmelzcarbonat BSZ	
MgV	MgO·V ₂ O ₅	Magnesiumvanadat
OF	Oberfläche	
PEM	Polymerelektrolyt BSZ	
REM	Rasterelektronenmikroskop	
S	SiO ₂	Siliciumdioxid
SOFC	Solid Oxid Fuel Cell	
T _F	Fügetemperatur	
T _g	Transformations-/Glasübergangstemperatur	
T ^m	Schmelztemperatur	

T_c	Kristallisationstemperatur
T_s	Softeningstemperatur
T_{liq}	Liquidustemperatur
T_{HB}	Halbkugelpunkt
T_{EU}	Eutektikumstemperatur
TWB	Temperaturwechselbeständigkeit
VFT	Vogel-Fulcher-Tamman
v_{KG}	Kristallisationsgeschwindigkeit
v_{KGmax}	relativ zu Kristallisationsgeschwindigkeit
WW	Wechselwirkung
YSZ	Yttriumstabilisiertes Zirkonoxid
ZTU	Zeit-Temperatur-Umwandlung
ZGM	Zusatz-Glamatrix
η	Viskosität
α_r	relative thermischer Ausdehnungskoeffizient
$\alpha_{tech.}$	technischer Ausdehnungskoeffizient
ξ	Umwandlungsgrad
ϕ_{solid}	Volumenfraktion der dispersen Phase
ϕ_{max}	Volumenfraktion dichteste Zufallspackung dispersen Phase (64 %)

1. Einleitung

Die heutigen Fertigungsverfahren ermöglichen es, komplexe Werkzeuge aus unterschiedlichen Bauteilen mit unterschiedlichen Werkstoffen mit diversen Eigenschaften zu Bauteilen definierter Belastungsfähigkeit zu kombinieren. Dieser Umstand eröffnet der Forschungsgemeinschaft eine bisher ungeahnte Vielfalt an Möglichkeiten, neue anwendungsspezifische Hochtemperatur-Werkstoffe zu entwickeln. Dabei sind aufgrund der hohen Komplexität der Werkzeuge, bei gleichzeitig hohen Anforderungen an die zu fügenden Komponenten, spezielle Fügeverfahren unerlässlich.

Mit dem Begriff "Fügeverfahren" verbindet der Werkstoffwissenschaftler im Allgemeinen das Verbinden von Bauteilen oder Werkstücken durch kraft-, form- oder stoffschlüssige Verfahren [MEY 2006]. Darin bieten stoffschlüssige Fügeverfahren diverse Möglichkeiten mit unterschiedlichen Vor- und Nachteilen [Wal 1972]. So zählen z. B. das Kleben, Schweißen und Löten zu den weit verbreiteten Fügeverfahren. Nach dem Aufschmelzen der Oberflächen entstehen durch Diffusionsvorgänge chemische Bindungen zwischen den zu fügenden Teilen. Diese bilden zum Teil unlösliche Verbindungen zwischen den Fügepartnern [MEY 2006], welche der Anspruch von Gas- und/oder Flüssigkeitsdichtigkeit erfüllen können.

In der modernen Fügeverfahrenstechnik zeigt die Löttechnik aufgrund ihrer besonderen Flexibilität besondere Vorteile, da sowohl unterschiedliche Materialien miteinander gefügt werden, als auch Wärmebehandlungen dem eigentlichen Fügeprozess angeschlossen werden können. Zusätzlich kann im Vergleich zu anderen stoffschlüssigen Fügeverfahren wie z.B. beim Kleben die thermische Beanspruchung der Grundwerkstoffe gering gehalten werden [Wal 1972]. In vielen Bereichen ist das Löten mit Gläsern oder glaskeramischen Verbundwerkstoffen, vor allem aus ökonomischen aber auch aus ökologischen Gründen, inzwischen Standard. Das Einsatzspektrum von Gläsern oder glaskeramischen Verbundwerkstoffen in der Fügeverfahrenstechnik erweitert sich stetig, insbesondere da, wo aggressive Medien unter kritischen Bedingungen zum Einsatz kommen. Auch Werkstoffe mit unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften bedingen eine Ausweitung dieses Spektrums. So werden heutzutage beim Bau einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle (auch als Feststoff-Elektrolyt-Brennstoffzelle bezeichnet, Solid-Oxid-Fuel-Cell: SOFC) verschiedene Material-Komponenten mit unterschiedlichen Eigenschaften zusammengefügt, um die Gasdichtigkeit bei der gewünschten Betriebstemperatur zu gewährleisten. In diesem Bereich werden heutzutage üblicherweise Gläser mit großem Erfolg verwendet, so wird es möglich, artgleiche (Stahl/Stahl) wie auch artfremde (Keramik/Stahl) Bauteile zu kombinieren.

Durch langjährige Kooperation zwischen dem Forschungszentrum Jülich und dem Institut für Gesteinshüttenkunde der RWTH-Aachen University (GHI-Aachen) wurden

Glaslotwerkstoffe z.B. basierend auf einem BaO-CaO-SiO₂-Stoffsystem als Fügmaterial für den Einsatz in der Hochtemperatur-Brennstoffzelle entwickelt [Bat 1997]; [Sch 2002]; [Pea 2003]; [Gro 2005a]; [Gro 2005b]; [Wan 2007]. Weitere oxidische Systeme für den Einsatz in der Hochtemperatur-Brennstoffzelle wurden ebenso von Pascual *et al.* entwickelt [Pas 2004a]; [Pas 2004b]; [Pas 2006]. Dennoch ist es bis dato trotz immensen Aufwandes nur ansatzweise gelungen, die wichtigsten und primären Anforderungen an die Lotmaterialien, wie z. B. die genaue Anpassung des Ausdehnungskoeffizienten, der Fließfähigkeit sowie die Kontrolle des Kristallisationsverhaltens während und nach dem Fügeprozess in Kombination zu realisieren. Dabei stützt sich die bisherige Forschung auf die im Kapitel 2 (Stand des Wissens) dargestellten wissensbasierten Werkzeuge und Konzepte zur Entwicklung eines Lotwerkstoffs. Diese wissensbasierten Werkzeuge und Konzepte für die Glaslotentwicklung fokussieren sich meistens nur auf eine bestimmte Eigenschaft und sind letztendlich sehr anwendungsspezifisch und somit für einen breiten Anwendungsbereich nicht geeignet. Die derart entwickelten Lotmaterialien lassen sich nicht ohne weiteres mit einer beliebig anderen zu fügenden Komponente verwenden. Daher ist bis zum heutigen Zeitpunkt nur ein sehr kleines Einsatzgebiet für die entwickelten Fügmaterialien vorhanden. Somit ist die Notwendigkeit eines neuen Konzeptes zur Entwicklung maßgeschneiderter Lotwerkstoffe mit optimierten Eigenschaften für eine breite Anwendung gegeben. Neue Hochtemperatur-Werkstoffe für einen breiteren Anwendungsbereich zu entwickeln, setzt eine profunde Kenntnis der wissensbasierten Werkzeuge, der unterschiedlichen Konzepte und vor allem eine Kombination der werkstoffspezifischen unterschiedlichen Eigenschaften und deren chemisch-physikalischen Wechselwirkungen voraus. Somit muss der Entwickler mit dem Wissen über z.B. oxidische bzw. nicht oxidische anorganische Stoffsysteme vertraut sein. Die Eigenschaften, die an die Verbindung der Bauteile gestellt werden, können vielfältig sein. Primär werden bestimmte Anforderungen an den Ausdehnungskoeffizienten und in vielen Fällen auch an die Viskosität gestellt. Darin besteht das Ziel dieser Arbeit, neue Konzepte zur Steuerung primären Eigenschaften (wie z.B. thermische Ausdehnung, Fließfähigkeit) eines Lotmaterials zu entwickeln. Hierbei sollen die Anpassung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten, sowie die Anpassung der Fließfähigkeit an das jeweilige Fügeverfahren unabhängig voneinander gesteuert werden.

In Vorversuchen zu dieser Dissertation wurde festgestellt, dass man den Ausdehnungskoeffizient von einem Verbundwerkstoffsystem von Metall mit Keramik, durch eine Variation des Massenverhältnisses der beiden Komponenten im Fügwerkstoff einstellen kann [Ver 2004]. Diese Ergebnisse stellen eine gute Grundlage für die Entwicklung eines neuen Konzeptes zur Steuerung der

thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Lotmaterialien, nun aber basierend auf glaskeramischen Verbundwerkstoffen mit zugleich angepasster Fließfähigkeit, dar.

Der im Vordergrund stehende Aspekt dieser Arbeit ist die Entwicklung einer neuen Strategie zur Steuerung des Ausdehnungskoeffizienten von Verbundwerkstoffen aus Glas und Keramik. Hierbei werden eine Glasmatrix und ein kristalliner Füllstoff aus dem gleichen Koexistenz-Bereich gewählt. Der Begriff „Glasmatrix“ bezieht sich hier auf ein ausgewähltes Glassystem, welches als Matrix für die Bildung eines Kompositmaterials angenommen wird. Durch die gezielte Beimischung einer kristallinen Phase in diese Glasmatrix werden für die jeweils zu fügenden Bauteile angepasste Ausdehnungskoeffizienten eingestellt.

Aufgrund der Komplexität von mehrkomponentigen Systemen ist es in vielen Fällen schwierig, eine gewünschte Änderung der rheologischen Eigenschaften direkt in das Konzept der Steuerung des Ausdehnungskoeffizienten einzubinden. Deshalb bildet die Steuerung bzw. die Verbesserung der rheologischen Eigenschaften der Glasmatrix bzw. der glaskeramischen Komposite (Verbundwerkstoffe), neben der Steuerung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten, den zweiten Aspekt dieser Arbeit. Aus diesem Grunde wird in mehrkomponentigen Systemen durch niedrigviskose Zusatzphasen mit niedrigsten Eutektika die Fließfähigkeit analog zu der Vorgehensweise zur Steuerung des Ausdehnungskoeffizienten durch gezielte Variation der Massenverhältnisse gesteuert. In diesem Zusammenhang werden auch für verschiedene Stoffsysteme in ausgewählten Koexistenz-Bereichen die Viskositätskurven der Glasmatrizen empirisch durch rechnergestützte Programme berechnet und mit experimentellen Daten verglichen. Anschließend wird die effektive Viskosität, welche die Viskosität der Glaskomposite darstellt, berechnet.

All diese Anforderungen erfordern nicht nur eine detaillierte und präzise Vorgehensweise bei der Auswahl der zu untersuchenden Stoffsysteme, sondern auch fundierte Kenntnisse über die Möglichkeiten und auch Grenzen der heute üblicherweise eingesetzten thermochemischen Berechnungsprogramme wie SCIGLASS® und FACTSAGE®.

Ein zusätzlicher Aspekt bildet in dieser Arbeit die Untersuchung der Kristallisationskinetik, des Fügeprozesses sowie die Charakterisierung der gefügten Sandwichproben mit adäquaten Methoden.

Die im Rahmen dieser Dissertation angestrebte Entwicklung eines neuen Konzeptes soll es später ermöglichen, Fügемaterialien hinsichtlich der an sie gestellten Anforderungen (angepasster Ausdehnungskoeffizient, Fließfähigkeit, chemische Beständigkeit etc.) je nach Fügepartnern spezifisch zu entwickeln. Aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse können somit auch unerwünschte Phasenumwandlungen unterdrückt und das Kristallisationsverhalten der Fügемaterialien nach einer thermischen Behandlung besser kontrolliert oder zumindest verstanden werden.

Somit können unerwünschte Wechselwirkungen zwischen Fügmaterialien und Fügepartner gering gehalten werden. Als Anwendungsbeispiel der derart entwickelten Lotwerkstoffentwicklung wird hier eine mit einem Glaskeramik-Komposit zusammengefügte Sandwichprobe Crofer22APU der Hochtemperatur-Brennstoffzelle gezeigt. Bei diesem Beispiel ist nicht auszuschließen, dass eine Wechselwirkung zwischen entwickelter Fügmaterialien und Fügepartner stattfindet. Diese kann allerdings mit Auswahl des Lotbasis-Systems bzw. Fügepartners vermieden werden. Die erhaltenen Resultate zeigen ein großes Potential für ein deutlich breiteres Anwendungsspektrum.

2. Stand des Wissens

2.1. Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)

In diesem Kapitel soll insbesondere neben einer kurzen Betrachtung der historischen Entwicklung der Brennstoffzelle ein Einblick in den Aufbau, die Funktionsweise und das Design, sowie die verwendeten Werkstoffe des planaren Konzepts der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC) des Forschungszentrums Jülich gegeben werden. Anschließend soll allgemein beschrieben werden, welche Anforderungen an eventuelle Fügematerialien für den Einsatz im Hochtemperatur-Werkstoffbereich gestellt werden können.

Die Geschichte der Brennstoffzelle begann bereits im Jahr 1839 mit dem englischen Physiker Sir. William Grove. Er demonstrierte am Beispiel eines im Wasserdampf befindlichen Platindrahts die Elektrolyse von Wasser. Da es sich dabei um einen reversiblen Vorgang handelt, konnte hiermit sichergestellt werden, dass die chemische Energie wieder direkt in elektrische Energie umgewandelt werden kann. Demzufolge wurde diese Form von Energieumwandlung Brennstoffzelle (BSZ) genannt.

Mitte der 60er Jahre des vergangenen Jahrhunderts ist das Interesse an der Brennstoffzelle durch ihren exklusiven und erfolgreichen Einsatz in Unterseebooten und vor allem in der Raumfahrt wieder geweckt worden. In dieser Zeit wurde sie einerseits zur Erzeugung von elektrischem Strom und andererseits zur Gewinnung von reinem Wasser als Reaktionsprodukt zwischen Wasserstoff und Sauerstoff verwendet.

Derzeit erlebt die Brennstoffzelle eine Renaissance. Grund dafür sind die dramatischen steigenden Energiepreise sowie die weltweit geführte Diskussion um den Klimaschutz; zudem addieren sich die stark wachsenden Anforderungen hinsichtlich der Umweltverträglichkeit der Stromerzeugung. Somit besteht großes Interesse daran, die Brennstoffzelle zur Energieumwandlung, statt der derzeit verwendeten Wärmekraftwerke, einzusetzen. In diesem Zusammenhang lassen sich die dort anfallenden Schadstoffemissionen weitgehend reduzieren und erreichen dabei einen elektrischen Wirkungsgrad von ca. 47 % [IEF 2009]. Der Wirkungsgrad eines solchen Energiewandlungssystems soll durch den Wirkungsgrad des idealen Dampfkreislaufes (ca. 25 - 35 %) begrenzt sein [Oeh 1997]; [Ber 1991]; [Hou 1997]; [Will 1997]; [Bir 1997]. Es sind heute aber bereits stationäre BSZ verfügbar, die 68 % (bezogen auf die Gleichstromgeneration) erzielen. Auch und gerade unter den oben genannten Bedingungen der heutigen Zeit stellt die Forschungsgemeinschaft auf diesem Gebiet der Energieumwandlung durch einen wichtigen Schritt die Erhaltung

des gewohnten Lebensstandards unter Verringerung der ökologischen Auswirkung dar. Die Brennstoffzelle stellt einen nahezu 100 % emissionsarmen Energiewandler dar [Dre 1994].

2.1.1 Funktionsweise, Konzept und Aufbau

Die Brennstoffzelle ist eine vielversprechende Technologie zur Umwandlung elektrochemischer Energie in elektrische Energie. Tabelle 2-1 illustriert eine allgemeine Übersicht über die derzeit verwendeten Brennstoffzellen-Typen. Eine prinzipielle Unterscheidung der verschiedenen Brennstoffzellen-Typen lässt sich durch ihre Betriebstemperatur in drei Kategorien klassifizieren: Nieder-, Mittel- und Hochtemperatur-Brennstoffzelle. Für die Nieder- und Mitteltemperatur-Brennstoffzellen ist der zulässige verwendete Brennstoff der Wasserstoff. Diese Brennstoffzellen-Typen verzeichnen ein weitgehend hohes Entwicklungsstadium im Gegensatz zu Schmelzcarbonat- (Methanol Carbonat Fuel Cell: MCFC) und Fest-Elektrolyt-Brennstoffzellen (SOFC). Diese beiden zuletzt benannten BSZ-Typen lassen zusätzlich zu Wasserstoff den Einsatz von Kohlegas (durch eine partielle Verbrennungsreaktion) und gasförmige Kohlenwasserstoffe wie CH_4 als Brennstoff zu und werden wegen ihrer hohen Betriebstemperatur als Hochtemperatur-Brennstoffzellen bezeichnet.

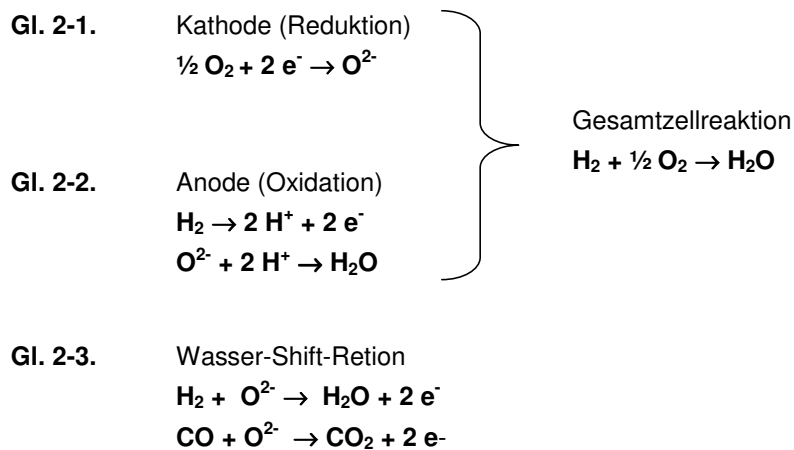
Tab. 2-1. Übersicht über die derzeit verwendeten Brennstoffzellen-Typen [Blu 2005].

Klasse	Bezeichnung	Typ	Elektrolyt	Temp-bereich
Niedertemp.	AFC	Alkaline Fuel Cell (Alkalische BSZ)	(6 - 7 molare KOH)	60 - 120 °C
	PEFC (PEM)	Polymer Electrolyte FC (Polymerelektrolyt BSZ)	protonleitenden Kunststoffmembran	60 - 90 °C
Mitteltemp.	PAFC	Polymer Acid FC (Phosphorsäure BSZ)	Hochkonzentrierte Phosphorsäure	200 °C
Hochtemp.	MCFC	Molten Carbonate FC (Karbonatschmelze BSZ)	Gemisch aus Lithium und Kaliumkarbonat	650 °C
	SOFC	Solid Oxide FC (Oxidkeramische BSZ)	sauerstoffionenleitfähige keramik (Zirkonoxid 8YSZ)	700 - 1000 °C

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Aufmerksamkeit nur auf die Fest-Elektrolyt-Brennstoffzelle (SOFC) fokussiert.

Funktionsweise

Allgemein bildet die Kathode/Elektrolyt/Anode-Verbundstruktur das Grundgerüst der Fest-Elektrolyt-Brennstoffzelle. Dabei spielt jede dieser Komponente eine bestimmte Rolle. So wird z.B. die Anode/Kathode (Elektrode) durch einen gasdichten ionenleitfähigen (Sauerstoff) Zirkonoxid-Elektrolyten (ZrO_2) getrennt, um eine Knallgas-Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff zu vermeiden. An der porösen gasdurchlässigen Kathodenseite wird Sauerstoff aus der Luft über die Kathodenschicht transportiert. Es findet dabei eine Reduktion statt (Gl. 2-1). Die entstehenden Sauerstoffionen diffundieren durch den sauerstoffionenleitfähigen Elektrolyten in die Anode. Dort wird Brenngas über eine poröse Anodenschicht eingeleitet und es findet eine spontane Reaktion mit Wasserstoff zu Wasser statt (Gl. 2-2). Die Teilreaktionen für reinen Wasserstoff, reines Kohlenmonoxid oder Methan als Brenngase werden mit der Gleichung 2-3 dargestellt und ist als sog. Wasser-Shift-Reaktion bekannt. Die Elektronen, die bei dieser Reaktion frei gesetzt werden, werden von der Anode über einen äußeren Stromkreis zur Kathode geführt und liefern dabei elektrisch nutzbaren Strom [Min 1993a]; [Min 1991]. Die Abbildung 2-1 demonstriert die grundlegende Funktionsweise einer Brennstoffzelle.



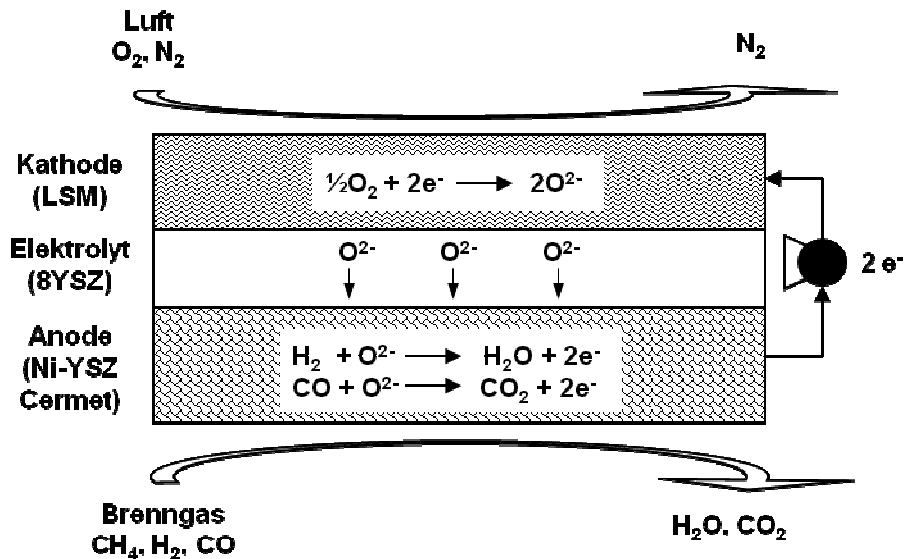


Abb. 2-1. Grundlegende Funktionsweise einer Brennstoffzelle.

Konzept

Bei dem Kathoden- oder Anoden-Substratkonzept liegt die Schichtdicke des Elektrolyts bei ca. 10-15 µm [Nag 1995]; [Sin 1997]; [Buc 1996]; [Buc 1997]; [Buc 1998]; [Haa 1996]. Ein dünner Elektrolyt hat den Vorteil, dass der Widerstand der Sauerstoffionendiffusion erniedrigt wird [Kri 1994]. Somit hat das Substratkonzept gegenüber Elektrolytfolienkonzept den Vorteil, dass bei gleicher Leistung niedrigere Temperaturen eingesetzt werden können oder bei gleichen Temperaturen höhere Leistungen möglich sind. Niedrigere Temperaturen haben gleichzeitig den Vorteil geringerer chemischer Wechselwirkungen; diese stellen bei der Hochtemperatur-Brennstoffzelle eines der Hauptprobleme dar.

Neben der geringen Schadstoff- und Schallemissionsbelastung und der einfachen Prozessführung ist ein hoher Wirkungsgrad (Systemwirkungsgrad bezogen auf das gesamte System der BSZ von ca. 75 %) die wesentliche Stärke der Brennstoffzelle. Prinzipiell wird zwischen Röhren- und Plattenbauweise unterschieden. Dabei gibt es zahlreiche Detailvariationen. Die Röhrenbauweisen sind bis jetzt das am weitesten entwickelte und kommerziell eingesetzte Konzept. Sie benötigen keine Dichtungen bei hoher Temperatur und sind somit unempfindlich gegen mechanische Spannungen. Ihre wesentlichen Nachteile sind die hohen Herstellungskosten der Röhren, die langen Stromwege von der Anode zur Kathode und ein zusätzlicher Polarisationswiderstand durch Gasdiffusion im Trägerrohr.

Im Gegensatz dazu erlauben Zellen in Plattenbauweise nach dem gegenwärtigen Stand des Wissens einen höheren Wirkungsgrad. Aus diesem Grunde wird heutzutage in dieser Bauweise das größere Entwicklungspotential gesehen. Das prinzipielle Problem dieses Zellenkonzeptes ist bekanntermaßen aber die Abdichtung an den Plattenränder und die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der verwendeten Werkstoffe. Hierauf wird im Kapitel 2, Abschnitt 2.1.3 näher eingegangen. Tabelle 2-2 auf Seite 12 stellt die unterschiedlichen Werte des thermischen Ausdehnungskoeffizienten der jeweiligen Zellkomponenten der Hochtemperatur-Brennstoffzelle dar.

Die derzeit verwendete Fest-Elektrolyt-Brennstoffzelle im Forschungszentrum Jülich (FZJ) basiert auf dem Konzept der planaren Anode gestützten Zelle [Buc 1996]; [Haa 1996]; [Buc 1997]; [Buc 1998]. Hierbei besteht die Zelle aus einer dicken Anodenschicht von ca. 1500 μm . Ihr Vorteil zeichnet sich nicht nur durch ihre hohe Leistungsdichte sondern auch durch die mögliche Reduzierung der Betriebstemperatur aus [Kri 1994].

Aufbau

Beim Aufbau des in Forschungszentrum Jülich verwendeten planaren SOFC-Systems werden keramische Brennstoffzellen in einem Rahmen aus ferritischem Stahl eingelötet. Um eine technisch nutzbare Spannung zu erreichen, werden einzelne Zellen elektrisch isolierend und gasdicht mithilfe sog. Interkonnektoren aufeinander gestapelt; dieses Ensemble wird als Stack bezeichnet. Dabei wird die Leistungsgrenze der Zelle wesentlich durch die erreichbare Ionenstromdichte auf der Strecke Anode-Elektrolyt-Kathode bestimmt. Durch ihre einfache modulare Bauweise kann sie in den unterschiedlichsten Bereichen eingesetzt werden. Somit können durch unterschiedliche Baukastensysteme beliebige Leistungsgrößen erzielt und letztendlich sogar autonome Energieerzeugungseinheiten aufgebaut werden.

Hauptsächlich ist die Verwendung der Hochtemperatur-Brennstoffzelle zur dezentralen Stromversorgung für den Privathaushalt bis hin zum Großkraftwerk gedacht; auch der Einsatz als Bord-Energieversorger im Fahrzeugbereich wird verfolgt [Bos 1998]; [Kum 1993]; [Min 1993b].

Das hier dargestellte sog. F-Design in Abbildung 2-2 zeigt detailliert, wie ein einfacher Stack aufgebaut ist. Es basiert auf zwei jeweils einseitig mit Interkonnektoren versehenen Grundplatten, die an den beiden Enden des Stacks angebracht sind. Dazwischen liegen die keramischen Brennstoffzellen jeweils im Wechsel mit einer Trägerplatte, die beidseitig mit Interkonnektoren versehen sind. Durch Eingangskanäle werden Luft und Brenngas zur Brennstoffzelle und durch einen Ausgangskanal wird das Abgas geleitet.

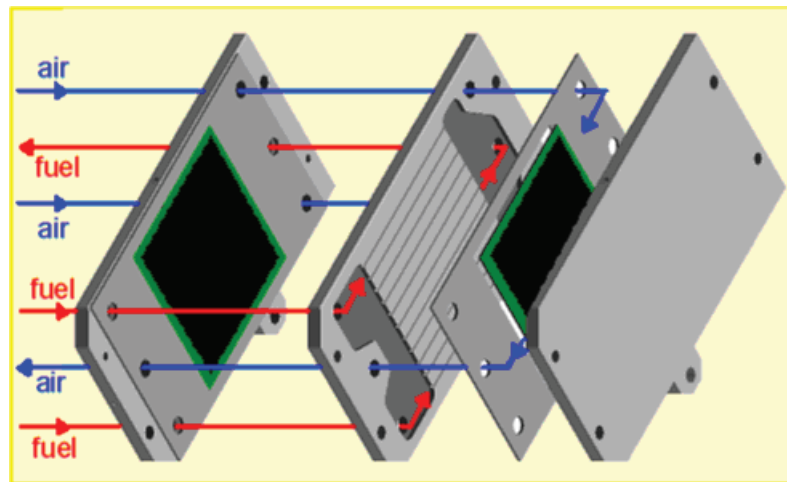


Abb. 2-2. Darstellung eines Stacksbaus am Beispiel des E-Designs. (Hier Gegenstromanordnung mit interner Gasverteilung).

2.1.2. Design und Werkstoffe

Design

Schon seit Beginn der SOFC-Entwicklung im Forschungszentrum Jülich wurde darüber nachgedacht, ein funktionelles, kommerzielles und kostengünstiges Stack-Design zu konzipieren. Das erste Stack-Design mit einem Gehäuse aus Keramik bezeichnete man damals als A-Design. Hierbei waren der sehr aufwändige Bau der Keramik-Gehäuse sowie die schlechte Abdichtung von Zellenrändern und diversen Gehäusefugen besonders nachteilig.

Unmittelbar danach erfolgte die Entwicklung des B-Designs, mit welchem die technische Durchführbarkeit nachgewiesen wurde. Im Gegensatz zum A-Design wurden hier die Gehäuse und Interkonnektoren aus Chromstahl konzipiert. Neben den schlechten Abdichtungen der Zellenränder erwies sich die hohe Alterung des Stacks (Leistungsverlust) durch die Bildung einer CrAl-Oxidschicht auf der Stahloberfläche als weiteres Problem.

Das nachfolgende C-Design unterschied sich durch den vereinfachten Gehäusebau von den vorherigen Designs, während beim D-Design eine zuverlässige Abdichtung aufgrund des Übergangs zum internen Manifold (äußere Gaszuführungsräume) nachgewiesen werden konnte.

Als "Dinosaurier" unter der Entwicklungsreihe der SOFC-Stackdesignern im FZJ ist das E-Design zu bezeichnen; es verzeichnet eine Verbesserung der Leistungsdichte durch die Einführung von Luft und Brenngas im Gegenstrom.

Mittlerweile sind zahlreiche Variationen des E-Designs entwickelt worden. Dabei wurde auf folgende Punkte besonders Wert gelegt: Verbesserung der Alterungsbeständigkeit, die Abdichtung der Komponenten zueinander, die Langzeit- und Formstabilität; insbesondere wurde auf eine hohe Thermozyklrierbarkeit Wert gelegt. Letztendlich sollte gute Kontaktierung, eine hohe Leistungsdichte sowie eine Verkürzung der Arbeitsschritte bei der Assemblierung erreicht werden. Der zusammenfassenden Literatur [Pea 2005] sind die oben beschriebenen unterschiedlichen Bauweisen zu entnehmen.

Bei der mobilen Anwendung setzt man konsequent aufgrund des Leistungs-Volumen-Verhältnisses und des Leistungs-Gewichts-Verhältnisses auf ein Leichtbaudesign. Dafür wurde das Kassetten-Design, auch bekannt als sog. CS-Design, entwickelt. Die Abbildung 2-3 zeigt ein einfaches im FZJ verwendetes CS-Design. Für die Verbesserung der Abdichtung sowie der Thermozyklrierung des Stacks stehen mehrerer Variationen zur Verfügung [ZAT 2009].

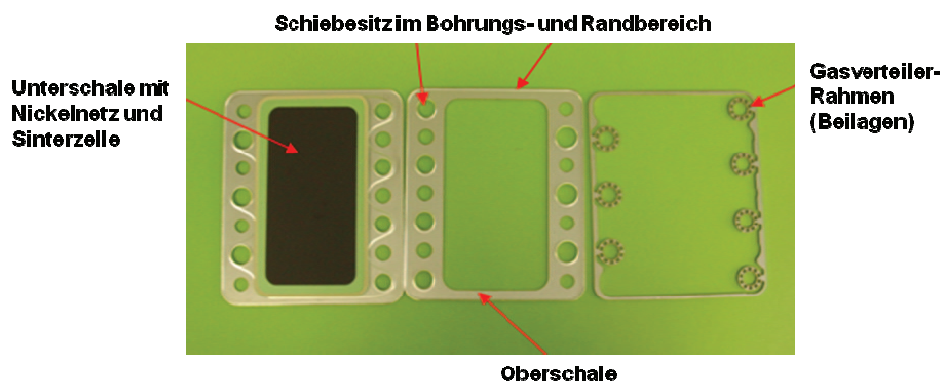


Abb. 2-3. CS-Design für die mobile Anwendung.

Werkstoffe

Die Auswahl geeigneter Materialien oder Werkstoffe für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle gestaltet sich als schwierig, da die einzelnen Komponenten unterschiedliche Eigenschaften besitzen. So treten allgemein vor allem Korrosions-, Dichtungs- und thermische Anpassungsprobleme der einzelnen Komponenten untereinander auf. In Tabelle 2-2 sind die zurzeit verwendeten Zellkomponenten, aufgetragene Schichtdicke, und thermischen Ausdehnungskoeffizienten der am FZJ planar ausgeführten SOFC aufgeführt.

Tab. 2-2. SOFC-Komponenten, Schichtdicke und thermischer Ausdehnungskoeffizient.

Zellkomponente	Materialien	Dicke [μm]	α in 10^{-6} K^{-1}
Bipolare Platte	Chromstahl-Legierung (Crofer22)	500 – 2500	12
Anode	Gemisch aus Nickel/Zirkonoxid und Cermet (Ni/ZrO ₂ -Cermet)	50 – 500	12
Elektrolyt	8% Yttriumstabilisierte Zirkonoxid (8YSZ)	100 – 1500	10
Kathode	Strontiumstabilisierte Lanthan-Manganat (LSM)	50 – 100	
Fügematerialien	BaO-CaO-SiO ₂	200 – 600	7 – 11

Eine einfache Darstellung aller verwendeten Zellkomponente dieser Brennstoffzelle ist Abbildung 2-4 zu entnehmen, dargestellt sind hier nur die prinzipiellen Zellkomponenten gekennzeichnet.

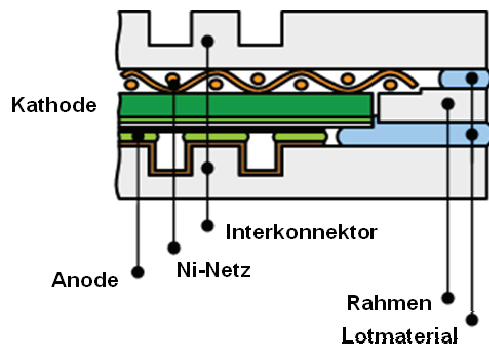


Abb. 2-4. Einfache Darstellung aller verwendeten Zellkomponente in der SOFC.

- **Kathode**

Die Funktion der Kathode besteht in der Reduktion von Sauerstoff zu O²⁻-Ionen und vor allem im Transport von Elektronen zur Dreiphasengrenze Kathode/Elektrolyt-Sauerstoff [Hol 2002]. Sie wird unter oxidierenden Bedingungen betrieben, soll eine hohe elektrische Leitfähigkeit besitzen, chemisch stabil bei Betriebstemperatur (800 – 900 °C) sein und vor allem keine unerwünschte Wechselwirkung mit Zellkomponenten aufweisen, zudem soll sie eine hohe katalytische Aktivität besitzen. Aus den bislang getätigten Forschungsaktivitäten zeichnen sich nur keramische Werkstoffe mit perowskitischer Kristallstruktur als geeignetes Kathode-material aus. Hiervon hat sich das strontiumdotierte Lanthan-Manganat (LSM) etabliert, welches sich durch Siebdruckverfahren auf den Elektrolyt aufbringen lässt. Weitere Kathodenmaterialien wie LaCoO₃ mit dotierten Strontium, Calcium, etc. zeigen sich

ebenfalls als geeignet für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle. Die dem Elektrolyt zugewandte Seite besteht somit aus einem ZrO_2 -dotiertem Perowskit, welcher sowohl für Elektronen als auch für Sauerstoffionen die gewünschte Leitfähigkeit aufweist.

- **Anode**

Die Adsorption und die Oxidation von Wasserstoff sind primäre Funktionen der Anode an der Dreiphasengrenze Anode/Elektrolyt/Brenngas. Hier herrschen reduzierende Bedingungen. Es reagieren die Sauerstoffionen aus dem Elektrolyten mit Wasserstoff zu Wasser. Dabei entstehen Elektronen, die in den Stromkreis fließen. Um diese Funktion der Anode zu gewährleisten, muss das Anodenmaterial eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Bislang erfüllt ein Nickel-Yttriumstabilisiertes Zirkonoxid-Cermet (Ni-YSZ-Cermet) als Anodenmaterial diese Eigenschaft und wird am häufigsten eingesetzt [Sim 1997]; [Buc 1996]; [Haa 1996]. Das verwendete Anodensubstrat am Forschungszentrum Jülich ist ein Gemisch aus Anoden – und Elektrolytmaterialien, welches die eigentliche elektrochemisch aktive Grundstruktur der Zelle mechanisch trägt und sie stabilisiert. Es besteht aus Nickel mit einer Porosität von 30 Vol. % Cermet, welches die Sinterung des Nickels verhindert [Egu 1993]; [Set 1992]. Es kann daher eine optimale elektrische Leitfähigkeit sowie einen gut thermisch angepassten Ausdehnungskoeffizienten zum Elektrolyten nachweisen. Die Herstellung erfolgt durch Mischung einer Paste aus Nickeloxid, Zirkonoxid (ZrO_2) und einem Binder. Diese Paste wird direkt durch Siebdruck auf den Elektrolyten aufgebracht und bei Temperaturen $> 1000\text{ }^\circ\text{C}$ gesintert.

- **Elektrolyt**

Damit man die Energie einer Zelle nutzen kann, müssen die einzelnen zugeführten chemischen Reaktanden miteinander reagieren, ohne sich vorher zu mischen. Der Elektrolyt trennt die zugeführten chemischen Reaktanden. Aufgrund der Porosität der Elektrode ist das Elektrolyt-Material sowohl einer reduzierenden als auch einer oxidierenden Atmosphäre ausgesetzt und soll unter diesen extremen Bedingungen chemische Stabilität aufweisen [Buc 1996]; [Haa 1996]; [Sab 1984]; [Erd 1994]; [His 1994]. Zudem muss es gasdicht sein und eine hohe ionische Leitfähigkeit besitzen, um den Sauerstofftransport zu gewährleisten. Das bislang einzige Material, das diesen Anforderungen genügt, ist ein mit 8 % Yttriumoxid stabilisiertes Zirkondioxid (8 YSZ). Die 8 % Yttrium verleihen dem Elektrolytmaterial eine stabile kubische kristalline Form bei hoher Temperatur [Ral 2001]. Im Gegensatz dazu zeigt

reines Zirkondioxid bei hoher Temperatur mehrere Phasenumwandlungen und ist somit nicht stabil. Eine Absenkung der Betriebstemperatur wird angestrebt, da dann preiswertere Materialien für den Einsatz in der Brennstoffzelle und in Peripheriegeräten zur Verfügung stehen. In diesem Zusammenhang steigt der Elektrolytwiderstand an. Hierbei muss entweder bei gleicher Leistung eine größere Anlage gebaut werden oder der Elektrolytwiderstand muss gesenkt werden, indem man die Dicke des Elektrolyten verringert.

- **Metallische Interkonnektoren**

Für die bipolaren Platten, wo Luft und Brenngas hineingeführt werden, können sowohl keramische [Haa 1996] als auch metallische Werkstoffe als Materialien-Komponenten Verwendung finden. Beide besitzen die gute elektrische Leitfähigkeit, welche bei den Interkonnektoren erwartet wird [Lin 1996]. In Anbetracht der Senkung der Systemkosten der SOFC werden aufgrund ihrer leichten Verarbeitung aus ferritischem Stahl hergestellte bipolare Platten bevorzugt. Für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle des planaren FZJ-Konzepts wird die Chromstahl-Legierung (Crofer22) in Form metallischer bipolaren Platten verwendet. Sie zeigen eine chemische Stabilität unter reduzierender und oxidierender Atmosphäre, eine hohe elektrische Leitfähigkeit sowie eine chemische Kompatibilität mit anderen SOFC-Komponenten; zudem sind sie bei einer Betriebstemperatur über 800 °C chemisch und mechanisch beständig.

- **Lotmaterialien**

Eine wesentliche Herausforderung bei der Entwicklung der planaren Hochtemperatur-Brennstoffzelle im Jülicher Konzept ist die Fügetechnik. Um die Einzelbrennstoffzellen zu einem Stack, sowie die keramischen Brennstoffzellen mit den metallischen Interkonnektoren zusammenzufügen, ist das Aufbringen eines Lotmaterials notwendig. Dieses Lotmaterial muss zahlreichen Anforderungen standhalten, welche in diesem Abschnitt detaillierter behandelt werden.

Für einen elektrisch isolierenden und zugleich bei höheren Betriebstemperaturen stabilen, gasdichten Fügeverbund bieten sich anorganische Materialien an. So hat sich das Fügen mit Glaslot im Bereich der stationären Anwendung der Hochtemperatur-Brennstoffzelle bewährt. Dabei wird ein pulverförmiges Glas mit geeigneter chemischer Zusammensetzung als Paste, Schlicker, seltener monolithisch als Folie oder Einzeltropfen, einseitig auf einen der Fügepartner aufgetragen und auf eine Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur erwärmt und dabei

gefügt. Nach dem Fügeprozess erhält man eine elektrisch isolierende, gasdichte Fuge.

In den letzten Jahren wurden Lotmaterialien basierend auf Calcium-Barium-Aluminium-Silicaten beim Bau von Brennstoffzellen-Stacks eingesetzt. Abbildung 2-5 zeigt das ternäre Phasendiagramm BaO-CaO-SiO₂ mit eingezeichneten Flächen, die die Tendenzen des Ausdehnungs- und Kristallisationsverhaltens wiedergeben [Schw 2000].

Für die mobile Anwendung ist neben den Anforderungen, welche im Abschnitt 2.1.3 dargestellt werden, eine hohe Thermozyklrierbarkeit des Stacks relevant. In diesem Zusammenhang wird im Gegensatz zu einem Glaslot, wo starke thermische Behandlung der Fugematerialien zu einer starken Versprödung führt, ein duktileres elastisches Fugematerial benötigt. Hier spielen die Vorteile von metallischen Loten, welche ein hohes Maß an Verformungsvermögen besitzen, eine entscheidende Rolle. Derzeit bietet sich Metalllot aus Ag-CuO (max. 8 % an CuO) als möglicher Kandidat an [Kuh 2009]. Hierbei handelt es sich ausschließlich um das Einlöten der Zelle mit der dichten keramischen Elektrolytschicht.

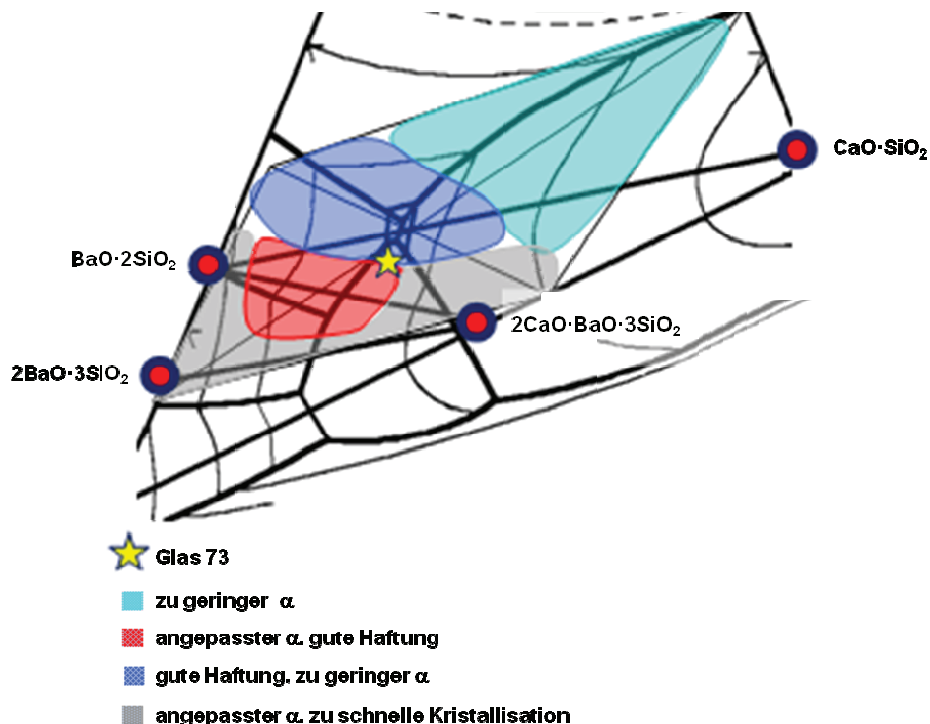


Abb. 2-5. Das ternäre Phasendiagramm BaO-CaO-SiO₂: eingezeichnete Flächen geben Tendenzen des Ausdehnungs- und Kristallisationsverhaltens wieder [Schw 2004].

2.1.3. Anforderungen an die Lotmaterialien

Wie schon im Abschnitt 2.1.2 beschrieben, benötigt man für den Erhalt eines gasdichten Stack ein passendes Lotmaterial. Hierbei erfolgt die Auswahl geeigneter Lotmaterialien für die SOFC, mit Rücksicht auf die Eigenschaften der zu fügenden Werkstoffe, hauptsächlich unter folgenden Gesichtspunkten:

- Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten,
- elektrisch isolierend ($R \gg 2 \text{ k}\Omega$),
- gute thermochemische Kompatibilität mit SOFC Fügekomponenten,
- chemische Stabilität unter SOFC-Atmosphäre ($\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$),
- Lebensdauer über 40000 h für stationäre Anwendung bzw. 5000 h für mobile Anwendung,
- Thermozyklrierbarkeit,
- gute Haftung,
- Gasdichtigkeit ($10^{-9} \text{ mbar}\cdot\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$),
- keine unerwünschte Wechselwirkung mit anderen Zellkomponenten

Wie bei allen Fügmaterialien ist auch bei einem Glaslot die Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Verbindungspartner notwendige Voraussetzung für feste, dichte Verbindungen. In Rahmen dieser Arbeit wird der thermische Ausdehnungskoeffizient des Lotmaterials zu dem Interkonnektor sowie der Keramik-Komponente der Hochtemperatur-Brennstoffzelle gut angepasst. Damit werden mögliche Spannungen, die zum Bruch und letztendlich zur Undichtigkeit der Zelle führen können, vermieden. Idealerweise soll der Ausdehnungskoeffizient von Glas etwas kleiner sein als der von Metall, um das Auftreten von Zugspannungen im Lot zu vermeiden. Die Differenz beider Ausdehnungskoeffizienten soll $0,5\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ nicht überschreiten [Pea 2002]. Neben dem gut angepassten Ausdehnungs-koeffizienten spielt eine gute Assemblierung des Stacks eine Rolle; fehlerhafte Positionierung kann zu einer unzureichenden Thermozyklrierbarkeit des Stacks führen. Weiterhin soll das Lotmaterial elektrisch isolierend sein ($R \gg 2 \text{ k}\Omega$), damit Kurzschlüsse in der Zelle vermieden werden. Auch unerwünschte Wechselwirkungen mit anderen SOFC-Komponenten sollen ausgeschlossen werden; d.h. die chemische Kompatibilität zwischen SOFC-Komponenten muss gewährleistet werden, um eine mögliche langzeitstabile SOFC zu ermöglichen. Zudem soll das Lotmaterial beim Fügeprozeß ausreichend fließen und eine gute Benetzbarkeit auf den zu fügenden Komponenten besitzen, um eine gasdichte, mechanisch stabile thermozyklrierfähige Verbindung herzustellen.

Aus diesen Gründen wurden alkalifreie Lotmaterialien entwickelt, um den oben gestellten Anforderungen an die Lotmaterialien zu genügen [Sch 1990]; [Uhl 1983]; [Vog 1992]; [Mat 1997]. Es wird in diesem Zusammenhang erwähnt, dass die Anwendung von alkalioxidhaltigen Lotmaterialien eine unerwünschte Reaktion mit dem Stahl begünstigt [Dur 2000]. Die Bildung dieser unerwünschten Reaktionen verursacht eine Begrenzung der Lebensdauer über die Degradation der Kathode. Auch Oxide wie P_2O_5 , PbO sollten vermieden oder minimiert werden, da sie unter den gegebenen Belastungen chemisch als unbeständig einzustufen sind. Ein Überschuss an strukturelle freiem B_2O_3 ist wegen der Gefahr der Abdampfung in wasserhaltiger Atmosphäre ebenfalls zu vermeiden.

2.2. Lotmaterialien für Hochtemperatur-Werkstoffe

Der Wunsch nach immer exakter angepassten Fügmaterialien im Fertigungsverfahren, stellt hohe Anforderungen an die Fügetechnik dar. Zum Studium des fügetechnologischen Verfahrens ist zur Einführung weiterführende Literatur in [Bor 1991]; [Wal 1972]; [Lut 1984] zu finden.

Zum Fügen artgleicher oder artfremder Werkstoffe hat sich unter den stoffschlüssigen Fügeverfahren das Löten etabliert. Grundsätzlich unterscheidet man zwischen dem Löten metallisierten Keramik, welches ein zweistufiger Fügeprozess ist, und dem direkten Löten, bei denen der stoffschlüssige Werkstoffverbund in einem einstufigen Fügeprozess realisiert wird. Als Zusatzwerkstoff kann hierbei entweder ein Glaslot oder eine metallische Aktivlotlegierung eingesetzt werden. Beide Zusatzwerkstoffe ermöglichen ein direktes Benetzen der keramischen Werkstoffe, weshalb eine spezielle Vorbehandlung der Keramiken entfallen kann. Die Eigenschaften von Keramiklotverbindungen hängen sehr stark von den verwendeten Zusatzwerkstoffen ab. Dabei gibt es eine Vielzahl unterschiedlicher Lotlegierungen und Lotmaterialien, die die Verbundeigenschaften maßgeblich bestimmen.

2.2.1. Glasige, glaskeramische und Komposit-Lote

Allgemein werden für die Herstellung von oxidischen Gläsern welche in drei funktionelle Gruppen klassifiziert werden können: die Netzbildner, die Netzwerkwandler und die intermediäre Oxide verwendet. Zu den Netzbildnern gehören z.B. Oxide mit den Elementen Si, Ge, B, As und P. Sie sind fähig dreidimensionale Netzwerkstrukturen zu bilden. Im Gegensatz dazu können Netzwerkwandler wie Alkali- und Erdalkalioxide, die keine Netzwerkstruktur bilden, jedoch ihre Anwesenheit zu Schwächung der Gefüge bzw. Glasstruktur sowie zur Veränderung der Eigenschaften des Glases führen [Sch 1977]. Genauso können die

intermediären Oxide wie beispielsweise Al_2O_3 i.a. keine Glasstruktur alleine bilden, aber in Kombination mit Netzwerkbildnern verändern sie die Eigenschaften des Glases. Zur Beschreibung der Struktur des Glases stützt man sich häufig auf die Hypothesen von Zachariasen, Dietzel und Scholze [Zac 1933]; [Die 1941]; [ScH 1977].

Die oben dargestellten Hypothesen zur Beschreibung der Struktur von Gläsern sind seit mehr als 100 Jahren bekannt und dienen auch heute noch als eine erste Orientierung für Glasentwickler. Zu quantitativen Aussagen gelangt man aber nur durch statistische Aufarbeitung und Auswertung umfangreichen experimentellen Datenmaterials einerseits, sowie durch Anwendung thermodynamische und statistisch-mechanischer Methode andererseits (siehe Kap. 3).

Glas-, glaskeramische und Komposit-Lote werden als Fügемaterialien für Hochtemperatur-Werkstoffe verwendet. Neben dem Vorteil ihrer elektrisch isolierenden Eigenschaft bieten sie zusätzlich den Vorteil einer gasdichten Fügung (siehe Kapitel 2, Abschnitt 2.1.3). Zusätzlich sind sie unter reduzierender und oxidierender Atmosphäre chemisch beständig und lassen sich mit günstigen und rationellen Prozessen wie Siebdruck und Extrudieren leicht auftragen. In der wissenschaftlichen Literatur sowie im kommerziellen Sektor wird eine breite Palette verschiedener Glaslote für die unterschiedlichen Anwendungen gefunden. Abbildung 2-6 zeigt die Ergebnisse einer umfangreichen Literaturrecherche sowohl für glasige als auch glaskeramische Lote; weitere Literaturdaten wurden ebenfalls von Donald [Don 1993] erfasst. Allgemein kann als Regel gelten, dass Lote mit niedrigen Erweichungstemperaturen hohe thermische Ausdehnungskoeffizienten aufweisen und umgekehrt [Con 2006].

Der Begriff „Erweichungstemperatur“ aus Abbildung 2-6 wird in Beziehung zum zugehörigen Viskositätswert in der Literatur uneinheitlich gehandhabt; die Angaben in dieser Abbildung beziehen sich auf Viskositätsniveaus von $\log \eta \approx 13$ (Glasübergang) bis 11 (dilatometrischer Erweichungspunkt); η in dPa·s.

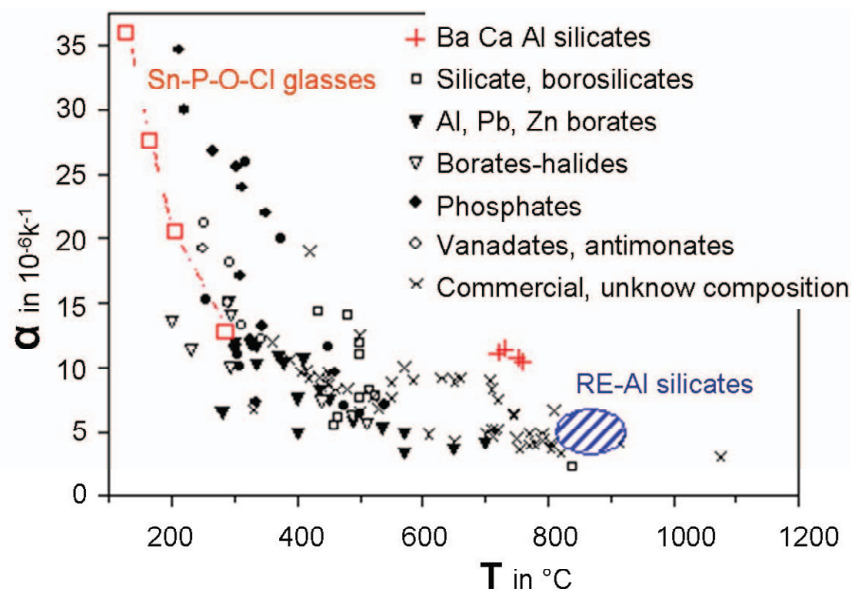


Abb. 2-6. Zusammenhang zwischen thermischem Ausdehnungskoeffizienten und Erweichungstemperatur verschiedener Glaslote [Don 1993]; [Con 2006].

Glasige Lote

Glaslote sind spezielle Gläser aus einem anorganischen Schmelzprodukt mit einer i.a. besonders niedrigen Erweichungstemperatur, welche beim Abkühlen nicht kristallisieren (kleine Keimbildungsgeschwindigkeit, kleine Kristallisationsgeschwindigkeit) [Sac 1965]. Diese amorphen Lotmaterialien werden viskos gesintert und spannungsfrei getempert. Sie verhalten sich im allgemein wie herkömmliche Gläser und verbinden sich mit Werkstoffen aus Glas, Keramik oder Metall, ohne sie thermisch zu schädigen. Die jeweiligen Eigenschaften sind immer unter Berücksichtigung der maximalen Arbeitstemperaturen der jeweiligen Fügepartner zu betrachten. Beim Fügeprozess können die Lötstellen bis ca. 100 K unterhalb der ermittelten Fügetemperaturen des jeweiligen Glaslotes belastet werden. Hierbei bezieht sich die Fügetemperatur aus dem Halbkugelpunkt des jeweiligen gemessenen Glases in Erhitzungsmikroskop. Die Eigenschaften des Glases verändern sich kaum während des Lötprozesses und demzufolge zeigt ihre Erweichung beim Wiedererhitzen der Lötstelle die gleiche Temperaturabhängigkeit wie bei vorhergegangenen Lötprozessen. Bei Langzeitexposition bei hohen Temperaturen kann sich ein Glas in Richtung auf den thermodynamischen Gleichgewichtszustand hin verändern. Allgemein ist diese Alterung der Gläser von

zwei entscheidenden Faktoren abhängig, zum einen dem Kontaktmaterial, zum anderen den Einsatzbedingungen (Atmosphäre, Temperatur). Speziell bei glasigen Loten ist die Alterung relativ langsam wenn angenommen wird, dass die Einsatztemperatur deutlich unterhalb der Transformationstemperatur liegt. Hierbei spielt die Temperaturwechselbeständigkeit eine geringe Rolle.

Glaskeramische Lote

Der Begriff Glaskeramik bezeichnet ein ebenfalls anorganisches Schmelzprodukt, welches bei der Abkühlung zunächst glasig erstarrt und anschließend durch eine Wärmebehandlung weitgehend kristallisiert (hohe Keimbildungsgeschwindigkeit im Transformationsbereich sowie hohe Kristallisationsgeschwindigkeit dicht oberhalb dieses Bereiches) [Sac 1965]. Ihre Herstellung erfolgt i.a. über die Kristallisation von Gläsern. Erst nach oder während dem Lötprozess unterscheidet man zwischen glasigen und glaskeramischen Loten. Glaskeramische Lote werden auch als kristallisierende Glaslote bezeichnet. Man redet von kristallisierenden Glasloten, wenn das Glas zumindest zum Teil in einem kristallinen Zustand übergeht. Ein amorphes thermodynamisch instabiles Glas kristallisiert oberhalb von der Transformationstemperatur T_g in einen thermodynamisch stabilen Zustand. Dieser Vorgang verhält sich entsprechend dem aus der Werkstoffkunde bekannten Verhalten von Zeit, Temperatur und Umwandlung (analog zu ZTU-Diagramm), hier im speziellen ist er zeit-, temperatur- und keimbildungsabhängig. Dieser Prozess kann unter speziellen Temperprogrammen entweder durch eine gezielte und angepasste Zusammensetzung oder durch Verwendung spezifischer Keimbildner gesteuert werden. Im Wesentlichen soll eine gesteuerte Kristallisationskinetik hervorgerufen werden. So verursacht z.B. die Zugabe von geeigneten Keimbildnern wie Metallen, Oxiden, Metall-Halogenide oder Metall-Sulphiden eine Kristallisationszunahme. Die am häufigsten verwendeten Keimbildner bei silicatischen Systemen sind TiO_2 , ZrO_2 , P_2O_5 und MoO_3 [Don 1993]; [Pin 1991]. Diese bilden entweder einen kleinen Kristall mit den Glaskomponenten, das bedeutet, sie dienen diesen als Kristallisationskeim, welcher bei der Erhöhung der Temperatur die kristallisierende Phase wachsen lässt. Im Gegensatz zu diesen Pulverglas-Keramik-Prozessen, erfolgt die Kristallisation bei konventionellen Gläsern auf der äußeren Oberfläche und wächst nach innen. Hier spricht man von Oberflächen Kristallisation (OF-Kristallisation); dabei steigt die Viskosität im Verlauf der Kristallisation um mehrere Größenordnungen an, so dass weitere Fließvorgänge unterdrückt werden. Demzufolge wird das am Anfang amorphe Lotmaterial nach viskoser Sinterung gezielt kristallisiert. Hierbei wird eine Festigkeitszunahme erreicht. Es bildet sich dabei eine Spannungskonzentration aufgrund der Bildung einer breiten Anisotropie der Kristalle. In diesem Zusammenhang kann eine Kontrolle des Kristallisations-

verhaltens zur Verbesserung der mechanischen und chemischen Eigenschaften führen.

Ein weiterer Vorteil der Kristallisation ist eine stärkere thermische Wiederbelastbarkeit der Fügeverbindung, die in der Regel bis in das Temperaturgebiet des Fügevorganges selbst reicht. Wenn dies aber bei kristallisierenden Glasloten nicht genau kontrolliert wird und der zulässige Temperaturbereich überschritten wird, kann es zu einer Verringerung der Temperaturwechselbeständigkeit (TWB) kommen, da es im Laufe der Zeit zu einer Änderung des Verhältnisses von Glas- und Kristallphasen und somit des Ausdehnungskoeffizienten führen kann.

Weiterführende Literaturstellen über Glaskeramiken und glaskeramischen Löten sind von Tomsia et al. [Tom 1991]; [Don 1993]; [Pin 1991]; [McH 1991]; [Hud 1991] erfasst worden. Bei der SOFC-Anwendung hat sich ein etabliertes Lotbasis-System basierend auf BaO-CaO-SiO₂ Stoffsystem unter Berücksichtigung der Wechselwirkung mit Stahl mit einem Funktionsnachweis über mehr als 15000 h als günstig erwiesen [FZJ 2009]. Dies wird wiederum bei mobiler Anwendung leider durch die geringere Thermozyklrierbarkeit eingeschränkt.

Komposit-Lote

Komposit-Lote sind im Allgemeinen zusammengesetzte Werkstoffe, die aus der Kombination von zwei oder mehreren Ausgangskomponenten einen prinzipiell nicht lösbaren Verbund bilden, mit dem Ziel ein mehrkomponentiges System mit verbesserten oder gar völlig neuen makroskopischen Eigenschaften zu realisieren. Die Eigenschaften, die sich damit verbessern lassen, sind im Allgemeinen mechanischer, physiko-chemischer und vor allem ökonomischer und ökologischer Natur:

- einfachere Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizients,
- bessere chemische Stabilität durch Zugabe einer inerten Phase,
- Unterdrückung unerwünschter gebildeter Phasen,
- Festigkeitssteigerung,
- kristallines Pulver kann als Keimbildner fungieren
- Reduzierung der Entwicklungskosten durch frühzeitig gezielte Anpassung an die gewünschte Eigenschaft.

Im Prinzip sind zahlreiche gezielte Materialeigenschaften wie z.B. Anpassung der Ausdehnungskoeffizienten, Verbesserung der Festigkeit, der chemischen Stabilität sowie Verbesserung der Fließeigenschaften durch unendlich viele Materialkombinationen möglich. Im Rahmen dieser Arbeit fokussieren wir uns auf eine besondere Klasse von Verbundwerkstoffen und zwar auf glaskeramische Komposit-

Lote. Sie bestehen aus einer kristallinen Phase als Füllstoff und einer Glasmatrix. Die Glasmatrix dient in erster Linie zur Etablierung der Bindung zwischen den zu fügenden Komponenten (gute Fließfähigkeit). Ausgehärtet können sie die Spannungen auf den kristallinen Feststoff übertragen sowie die kristalline Phase vor den Umgebungseinflüssen zu schützen. Im Gegensatz dazu hat die kristalline Phase die Funktion, den Ausdehnungskoeffizient des Verbundes und ihr Kristallisationsverhalten zu steuern.

Komposite sind inhomogene Werkstoffe mit meist anisotropen Eigenschaften. Für die Auslegung und Entwicklung von glaskeramischen Kompositen ist in den meisten Fällen eine makroskopische Betrachtung ausreichend. Der Werkstoff wird dabei als homogen betrachtet. Der Einfluss der Wärmebehandlung bei Glaskomposit-Loten ist genauso wie bei den glaskeramischen Loten zu betrachten. Ein wichtiger Unterschied besteht aber darin, dass die Kristallisation durch die kristalline Phase schneller hervorgerufen wird und somit auch die gewünschten Eigenschaften schneller eingestellt werden können. Dieses Verhalten kommt auch den zunehmend bevorzugten automatisierten Fügeverfahren entgegen.

2.2.2. Metallische Lote, Pressdichtungen und alternative Dichtungsvarianten

Als weitere Option und/oder zur Ergänzung der im Abschnitt 2.2. dargestellten Lotmaterialien für Hochtemperatur-Werkstoffe kommen bislang nur noch metallische Lote (metallische Hochtemperaturlegierungen) und Pressdichtungen (Glimmer und keramische Faserwerkstoffe) in Frage.

Metallische Lote/Legierung

Metallische Lote stellen eine weitere Option als Lotmaterials beim Fügen dar. Sie finden bereits ihre Anwendung bei artgleichen Verbindungen wie Metall/Metall. Auch in der Elektronikbranche werden sie als Standardmethode für die Verbindung von keramischen Bauteilen entwickelt. Hier handelt es sich um Nickel- und Silber-Basis Lotmaterialien.

Allgemein ist wie bei allen Lotprozessen bei beiden Metall-Basissystem eine ausreichende Benetzung der Fügepartner zu gewährleisten. Sie sind bedingt geeignet aufgrund der hohen Verarbeitungstemperatur unter Schutzgasatmosphäre, der Interdiffusion (Ni-Diffusion) und vor allem dem thermisch bedingten Verzug beim Löten. Zur Verbindung keramischer und metallischer Bauteile, wie bei der SOFC, müssen die Lote entweder Aktivelemente oder Oxide enthalten, welche mit einem duktilen Metall ein Eutektikum aufweisen können (z.B. System Ag-CuO) [Kuh 2009]. Diese scheinen also nur einsetzbar zu sein, wenn entweder unempfindliche Kathodenmaterialien zur Verfügung stehen oder das Aufbringen und Sintern der

Kathode nach bzw. die Reduktion der Anode vor dem Fügeprozess stattfinden kann [Tuc 2006]. Typischerweise kommen bei den meisten kommerziell erhältlichen Lotsystemen Titan und Zirkon als Reaktiv-Elemente zum Einsatz. Diese Metalle besitzen bei hoher Temperatur ein hohes Reduktionspotenzial, so dass sie bei ausreichend niedrigem Sauerstoffpartialdruck in der umgebenden Atmosphäre [Mur 2003] in der Lage sind, oxidkeramischen Werkstoffen an der Oberfläche Sauerstoff zu entziehen [Han 2000]. Das entsprechend aktivierte Metalllot ist dann besser vom Lotbasismaterial benetzbar.

Weitere Legierungssysteme sind Ag-V₂O₅ [Lam 2005], Ag-PbO [Pav 2007] sowie das ternäre System Ag-CuO-Pd [Wei 2005]. Tabelle 2-3 zeigt eine Übersicht der für Hochtemperaturwerkstoffe einsetzbaren Metalllote.

Eine weitere Möglichkeit stellt die vor dem Löten stattfindende Metallisierung der Keramik dar. Der positive Aspekt im Vergleich zu Glasloten ist hier das plastische Verhalten des metallischen Körpers. Nachteilig sind die hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, die metallische Leitfähigkeit je nach Anwendungsbereich und die Notwendigkeit bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken zu fügen.

Tab. 2-3. Metallot für die Hochtemperatur-Werkstoffe.

Basis-Lote	Beispiele	Löttemperatur	Lötatmosphäre
Nickel (Ni)	L-Ni5, Fa. Fontagen Ni, 19% Cr, 10% Si, B, P, C CB 10, Fa. Bracetec	1180 °C	Vakuum
Silber (Ag)	Ag, 25% Cu, 10%Ti	850 – 950 °C	Vakuum, Ar4.8

Pressdichtungen

Als besondere Eigenheit dieser plastischen oder elastischen Dichtungssysteme gegenüber den starren, stoffschlüssigen Fügungen ist die Notwendigkeit permanent eine vertikale Dichtkraft aufzubringen. Dies erwies sich als prinzipieller Nachteil bei der SOFC-Anwendung. Zu den Pressdichtungssystemen zählen keramische Faserwerkstoffe, Glimmer und kompressible Hybridsysteme.

- **Keramische Faserwerkstoffe**

Kommerziell erhältliche Produkte basieren überwiegend auf α -Al₂O₃, ZrO₂ oder Aluminosilicaten. Die wesentlichen Vorteile von oxidkeramischen Fasern sind ihre ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber Hochtemperatur-Werkstoffen und oxidierenden/reduzierenden Atmosphären, was gerade für eine Anwendung in der SOFC von Vorteil ist. Auch hier ist eine hohe Dichtkraft nötig, um eine ausreichende

Abdichtung zu erreichen. Als entscheidender Nachteil ist zu bemerken, dass Fasern bei hohen Belastungen eine hohe Fragilität aufweisen, sodass die elastische Eigenschaften verloren gehen.

- **Glimmer**

Als Glimmerdichtung innerhalb der Anwendung bei Hochtemperatur-Werkstoffen wird z.B. der Muskovit oder Vermiculite-Glimmer verwendet; hierbei handelt es sich um Schichtsilicate. Diese Mineralien zeichnen sich durch die schichtartige Anordnung von zweidimensional angeordneten SiO_4 -Tetraedern (T-Schichten) aus. Sie werden durch Zugabe von Bindern meistens in einer Plattenform hergestellt. In der SOFC werden sie zurzeit als Alternative zu Glaskeramiken in Betracht gezogen. Sie zeigen eine elastische Rückfederung bis 50 μm bei Betriebstemperatur (800 $^{\circ}\text{C}$) [Wie 2006]. Hier befindet sich der Hauptleckstrom an der Grenzfläche zwischen Metall und Glimmer aufgrund der Oberflächenrauheit des Glimmermaterials. Um hier eine verbesserte Abdichtung zu erreichen, denkt man darüber nach, Zwischenschichten aus Glas oder Silber einzubringen.

- **Kompressible Hybriddichtungen**

In diesem Bereich wurden von Glimmersystemen ausgehend, sogenannte Hybriddichtungen entwickelt. Kompressible Hybriddichtungen sind Werkstoffe basierend auf Aluminiumchrom Yttrium-Hafnium-Blech mit einer Dicken von ca. 0,2 mm. Die Abdichtung wird durch eine Laserschweißnaht und somit der Ausbildung von Kontaktflächen erreicht. Sie erhalten ihre Elastizität durch eine Glimmeranlage (z.B. Thermiculite 815 – Glimmerpapier). Zudem besitzen sie eine elastische Rückfederung von ca. 30 - 50 μm . Um die Dichtigkeit bei der SOFC zu erhöhen, werden an der Grenzfläche, an welcher typischerweise der Hauptleckagepfad auftritt, eine Metalllage z.B. aus Silber [Cho 2003a]; [Cho 2003b] oder Glimmerpapier mit Glaslot infiltriert [Cho 2004] eingebracht.

- **Alternative Dichtungsmaterialien (Keramikkleber)**

Ein Keramikkleber ist eine aus Wasserglas (amorphe Alkalisilicate [$\text{R}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ (R = Na, K)]) oder auch in Wasser gelösten Phosphatsilicaten (Metallionen und SiO_3^{2-} Ionen ebenfalls in wässriger Lösung) bestehende Paste. An Luft wird das Wasser entfernt, die Netzwerke bestehen aus SiO_3^{2-} Ionen. Der Keramikkleber besitzt eine hohe chemische Reaktivität und reagiert mit dem zu fügenden Stahl sehr schnell. Bei den in der SOFC eingesetzten metallischen Bauteilen ist als

herausragender Nachteil die Beschleunigung der Cr-Verdampfung durch den Kontakt des metallischen Interkonnektors mit den alkalihaltigen Dichtungswerkstoffen [Wei 1996] zu bemerken. Ein zusätzlicher Nachteil ist aber seine elektrische Leitfähigkeit. Dafür würde man eine isolierende Zwischenschicht benötigen. Allgemein sind hohe Alkalienanteile sehr kritisch für die Verbindung mit den verwendeten Stahlwerkstoffen und der Kathode der SOFC. Eine Anwendung derartiger Keramikkleber in der Hochtemperatur-Werkstoffen-Fügetechnik ist Stand der Technik, wenn Keramik mit Keramik gefügt werden soll [Wie 2006].

2.3. Applikations- und Fügeverfahren

2.3.1. Applikationsverfahren

Allgemein bieten sich zahlreiche Möglichkeiten zur Applizierung eines Fügемaterials auf den Fügepartnern und diese sind im Wesentlichen abhängig von der Geometrie der zu fügenden Komponenten. In den meisten Fällen wird ein Fügемaterial aus Glas oder Glaskeramik zunächst pulverförmig aufgebracht. Ein weiteres Applikationsverfahren wie das Auftragen mit dem Dispenser hat sich als Standardmethode im FZJ als geeignet erwiesen (siehe Abbildung 2-7). Hier wird die zuvor präparierte Paste, bestehend aus dem eigentlichen Pulver, einem Binder sowie einem Lösungsmittel, in eine Spritze eingebracht, welche anschließend in einem programmierbaren 2D-Dispenser fixiert wird. Die Programmierung beinhaltet zum Einen die passende Geometrie je nach zu fügenden Bauteilen, zum Anderen können auch Geschwindigkeit und Druck, mit der die Paste aufgetragen wird, sodass eine gewünschte Dicke oder Spalthöhe des Lotmaterials während des Fügeprozesses reproduzierbar eingehalten werden kann, eingestellt werden. Es besteht auch die Möglichkeit, dass Einzeltropfen der Fügепaste auf den Fügepartnern aufgetragen werden.

Bei weiteren Applikationsverfahren wie Siebdruck wird das Glas, die Glaskeramik oder das glaskeramische Komposit-Lotmaterial wie beim Auftragen mit dem Dispenser im Vorfeld präpariert, homogenisiert und dann über Siebdruck appliziert. Im Gegensatz zu den oben genannten Applikationsverfahren werden bei Foliendruckverfahren die präparierte Pasten zunächst gesintert und anschließend in die gewünschte Form gebracht und letztendlich appliziert.

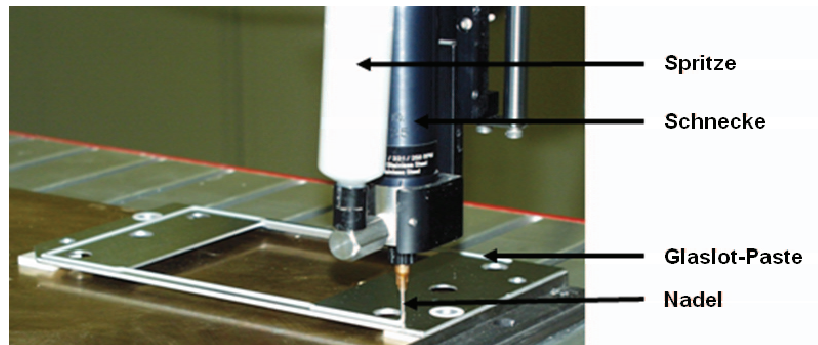


Abb. 2-7. Auftragung der Lotpaste mit einem 2D-Dispenser (FZJ-Applikationsmethode).

2.3.2. Fügeverfahren

Zur weiteren thermischen Behandlung der Fügenaht bieten sich je nach Zweck unterschiedliche Verfahren an. Zurzeit hat sich das Fügen im konventionellen Ofen für die Anwendung der Hochtemperatur-Brennstoffzelle etabliert. Hier wird die Brennstoffzelle in einen Ofen eingeführt und bei entsprechender Temperatur gefügt. Dabei wird beachtet, dass die eingestellte Zeit-Temperatur-Diagramm mit einer langsamen Aufheiz- und Abkühlrate (ca. 3 K/min) gefahren wird, um eine thermische Belastung des Glaskeramik-Komposit-Lotmaterials klein zu halten. Abbildung 2-8 zeigt den schematischen Ablauf eines Fügeprozesses des SOFC's in Forschungszentrum Jülich.

Ein modernes, vielversprechendes Fügeverfahren ist das Fügen mit einem Laser. Dieser Typ von Fügen wird gerade in der Hochtemperatur-Brennstoffzelle für kleine Leck-Reparaturen, die nach der Fügung im Ofen entstehen, eingesetzt. Inzwischen strebt die Forschungsgemeinschaft stark danach, die Entwicklung auf diesem Gebiet zu verstärken. Denn für die Industrie ist ein schnellerer automatisierter Fügeprozess von entscheidender Bedeutung für die zu erwartende Serienproduktion.

Auch die Behandlung der zu fügenden Partner mit einem Induktionsofen stellt eine Möglichkeit des Fügeprozesses dar. Dieses Verfahren ist bei der bestehenden Geometrie der Hochtemperatur-Brennstoffzelle ungünstig, findet aber bei der Fügung kleinerer Bauteile seine Anwendung.

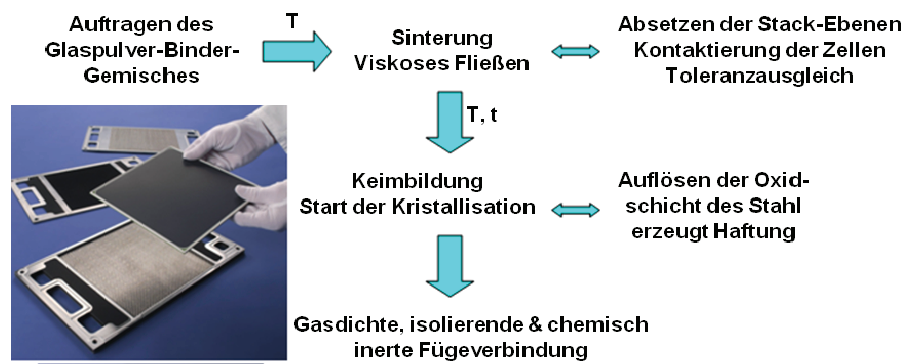


Abb. 2-8. Schematischer Ablauf eines Fügeprozesses der SOFC in FZJ [Gro 2005c].

3. Theoretische Grundlagen, Konzepte und Entwicklungsstrategien

3.1. Wissensbasierte Entwicklungsstrategien

Eine gezielte Werkstoffentwicklung setzt eine breite Kenntnis der physikalisch-chemischen und thermodynamischen Werkstoffeigenschaften voraus.

Das Verlangen nach fortwährend komplexeren sowie kombinierten Werkstoffsystemen hat immer eine aufwändigere Werkstoffentwicklung zur Folge. Gestiegene Anforderung an Funktionalität, chemische Stabilität und Kompatibilität, Thermozyklrierbarkeit und Lebensdauer sowie die extremen Einsatzbedingungen wie hohe Temperaturen und Drucke, oxidierende und reduzierende Atmosphäre von Werkstoffe müssen bei der Entwicklung beachtet werden. Demzufolge lässt sich ein gezielter Werkstoff oder ein Werkstoffverbund nur schwer bzw. nur mit einem großen technischen und finanziellen Aufwand entwickeln. Dieser hohe Aufwand kann mithilfe wissensbasierter Werkzeuge reduziert werden.

3.1.1. Beziehung zwischen Anforderungsprofil und Werkstoffeigenschaften

Für die füge-technologische Realisierung von zwei Werkstoffen sollen die Eigenschaften der zu fügenden Werkstoffe zunächst studiert werden. Hier sind u.A. die Ausdehnungskoeffizienten der zu fügenden Partner, die Fließeigenschaften des Lotes, die chemische Stabilität in unterschiedlichen Atmosphären sowie die Thermozyklrierbarkeit der einzelnen Werkstoffkomponenten zu berücksichtigen. Von Bedeutung ist es vor allem, genau zu definieren, welchen Anforderungsprofilen die jeweiligen Werkstoffeigenschaften genügen sollen. In diesem Zusammenhang sind z.B. für das Fließverhalten Solidus- und Liquidustemperaturen der Lotmaterialien von größerer Bedeutung. Dabei wird die Solidustemperatur definiert als die Temperatur eines Werkstoffs, unterhalb derer die Substanz im Gleichgewicht vollständig in fester Phase vorliegt. Dagegen bezeichnet die Liquidustemperatur diejenige Temperatur, oberhalb derer die Substanz vollständig in flüssiger Phase vorliegt [Got 2001].

Neben dem Fließverhalten spielt der thermische Ausdehnungskoeffizient des Fügmaterials nach der Fügung eine entscheidende Rolle. Besteht bei der Fügung zweier Werkstoffe eine unterschiedliche Wärmeausdehnung ist meistens eine schlechte Haftung und somit eine Undichtigkeit bei der Fügestelle zu erwarten. Aus diesem Grund ist, wie im Kapitel 2, Abschnitt 2.1.3 erwähnt wurde, die Anpassung der Ausdehnungskoeffizienten unabdingbar. Auch der Benetzungswinkel beeinflusst die Haftung. Zudem ist es notwendig, Wechselwirkungen zu beachten, die negativ

auf die Haftung wirken können und später zur Korrosion und letztendlich zur Undichtigkeit führen.

3.1.2. Rechnergestützte Werkzeuge zur Vorauswahl geeigneter Lotbasis-Systeme

Ausschlaggebend für die Wahl des Lot-Basissystems sind die verschiedenen Anforderungen an die zu fügenden Werkstoffe und ihre Betriebsatmosphären. Es ist insofern interessant, da unter Betriebsbedingungen eine Wechselwirkung zwischen dem Fügematerial und den Fügepartnern durch eine entstandene Reaktionsschicht an der Grenzoberfläche die entsprechende Haftung nicht beeinträchtigen darf. Deshalb sollen mittels verschiedener wissensbasierter Werkzeuge die Entwicklung von Lot-Basissystemen unterstützt werden. Dafür bieten sich zahlreiche rechnergestützte Werkzeuge an, die in den letzten Jahren einen erheblichen Fortschritt zu verzeichnen hatten. Beispielsweise stehen zur Verfügung thermochemische Tabellen für die Zustandsbereiche einkomponentiger, kristalliner und flüssiger Phasen [Bar 1977]; [Rob 1978]; [Car 1985]; [Bab 1985]; [Cha 1985]; [Kna 1991]; [Kub 1993]; [Sax 1993]; [All 1995]. Auch Programme wie FACTSAGE®, HSC®, und andere umfangreiche thermodynamische Datenbanken bieten die Möglichkeit an, thermochemischen Eigenschaften wie Solidus- und Liquidustemperatur in mehrkomponentigen Systemen sowie die Wechselwirkung einzelner Phasen u.U. auch unter Einbeziehung von Gasphasen zu berechnen [Fac 2004]; [Pel 1999]; [Eri 1990]; [HSC 2000]. Zum Studium der Phasengleichgewichte und den Liquiduslinien bzw. -flächen binärer, ternärer sowie mehrkomponentiger Lot-Basissysteme dient das Standardwerk "Phasediagrams for Ceramists®" [Pha 1998]. Ein weiteres in dieser Dissertation eingesetztes Programm wird als SCIGLASS® [SCI 2007] bezeichnet. Dies ermöglicht die Ermittlung der Eigenschafts-, Zusammensetzungskorrelationen in mehrkomponentigen glasbildenden Systemen aus zahlreichen in der Literatur gemessenen Daten. Bei den erstgenannten Programmpaketen ist zu bemerken, dass sie kaum den Bereich der Gläser, den erstarrten nichtkristallisierten Schmelzbereich beschreiben. In diesem Bereich ist das im Institut für Gesteinhüttenkunde der RWTH-Aachen University (GHI) hausentwickelte konstitutionelle Modell [Con 1999] sehr gut einsetzbar. Es stellt eine Brücke dar, welche einen Zusammenhang zwischen festen konstitutionellen Phasen mehrkomponentiger Systemen und den entsprechenden glasbildenden Systemen dar. [Con 1999]; [Con 2004]. Zudem kann auch in Kombination mit einem Modell der assoziierten Spezies die Verteilung von Nahordnungs-Baugruppen in mehrkomponentigen Schmelzen und die chemischen Potentiale von Oxiden berechnet werden [Sha 1994].

Um eine Lotentwicklung voranzutreiben, reicht keineswegs eines dieser Werkzeuge alleine für sich, sondern es empfiehlt sich, vielmehr eine Kombination der o.g. Werkzeuge zu verwenden, d.h. ihre jeweiligen Stärken gezielt bzw. angepasst zu nutzen, um eine erfolgreiche Strategie zu entwickeln.

3.1.3. Entwicklungsstrategie zur Entkopplung der einzustellenden Eigenschaften

Die bisherige Entwicklung von Lotmaterialien basierte überwiegend auf zwei Methoden, welche die Steuerung der gewünschten Eigenschaften immer koppelt. Zum einen lässt sie sich durch die „Reverse engineering“ – Methode bzw. die sogenannte Retrosynthese durchführen. Hierbei wird ein aus der Literatur bekanntes Lotmaterials synthetisiert. Die derart erhaltene Grundstruktur wird wie die Wurzel eines Baumes behandelt, sie verzweigt sich zu einem detaillierten Schema mit den gewünschten Eigenschaften. Ziel ist es, die gewünschten Eigenschaften des Lotmaterials immer weiter zu optimieren. Dabei ergeben sich in der Regel mehrere mögliche Routen. Hierbei ist es nun die Aufgabe, den idealen Weg auszuwählen, der jedoch nicht immer der Kürzeste sein muss.

Zum anderen wird öfters die „Trial and Error“- Methode auch als „Versuch und Irrtum“ übersetzt, verwendet. Hier besteht die Kunst darin, mit einem begrenztem Wissen und wenig Zeit zu guten Lösungen zu kommen. D.h. es werden so lange (und dies kann sowohl systematisch als auch statistisch erfolgen) zulässige Lösungsmöglichkeiten probiert bis die gewünschte Lösung gefunden wird. Durch diese beiden verständlichen aber sehr zeitaufwendigen Strategie-Methoden zur Lotentwicklung erhofft man sich die gewünschten Eigenschaften des Lotmaterials zu erzielen, wobei es nur in seltenen Fällen zum Erfolg führt. Zudem ist der Einsatzbereich des entwickelten Lotmaterials meist sehr beschränkt und auf einen bestimmten Anwendungsfall bezogen.

Eine neue Überlegung – und damit sehr entscheidend für die Lotentwicklung – ist die Entflechtung bzw. die Entkopplung der jeweiligen zu steuernden Eigenschaften. Dabei können beliebig je nach Fügepartnern und den gestellten Anforderungen, gezielte und maßgeschneiderte Lotmaterialien entwickelt werden. Die präzise Vorgabe der unterschiedlichen Anforderungen wie Fließverhalten, thermischer Ausdehnungskoeffizient der Fugematerialien, etc., lässt sich dabei durch den Einsatz von Komposit-Loten, insbesondere solchen mit koexistierenden Funktionsphasen verfolgen. Dadurch ist man nicht mehr auf das Auffinden einer „genialen“ Zusammensetzung einer einzigen Glasphase angewiesen, welche alle gewünschten Eigenschaften erfüllen muss.

3.2. Konzepte zur Steuerung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Lotmaterialien

Der thermische Ausdehnungskoeffizient ist eine der wichtigsten thermo-mechanischen Eigenschaften die bei jedem Fügeprozess abzugleichen ist. Wie oben in Kapitel 2, Abschnitt 2.1.3 erwähnt, kann bereits ein geringerer Unterschied zwischen Fügmaterial und Fügepartner zum Bruch und letztendlich zur Undichtigkeit der gefügten Komponenten führen.

Allgemein ist der thermische Ausdehnungskoeffizient definiert als Längenänderung eines Substanzs in Abhängigkeit von der Temperatur. Zur Quantifizierung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten wird zum einen der linear thermische Ausdehnungskoeffizient, zum anderen der Volumen Ausdehnungskoeffizient verwandt. Diese werden detaillierter im Kapitel 4., Abschnitt 4.1.3 beschrieben.

Zur Berechnung bzw. Steuerung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten werden mögliche Ansätze vorgeschlagen. In diesem Abschnitt werden verschiedene Strategien zur Berechnung bzw. Steuerung der Ausdehnungskoeffizienten dargestellt.

3.2.1. Steuerung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten durch rechner-gestützte Werkzeuge

Zahlreiche rechnergestützte Werkzeuge zur Steuerung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten haben in den letzten Jahren einen erheblichen Fortschritt zu verzeichnen. Darunter hat sich das Programm SCIGLASS[®] etabliert, welches in vielen Fällen die thermischen Ausdehnungskoeffizienten semi-empirisch berechnet. Dabei wird mithilfe eine Datenbank, welche mit experimentellen Daten gefüllt wird, approximative Werte bezüglich thermomechanischen Eigenschaften berechnet. Diese Berechnungen werden mit Modellen von Winkelmann & Schott, Lakatus, A. Fluegel und Appen durchgeführt [Win & ScH 1894]. Die daraus resultierenden Ergebnisse dienen nur der Orientierung und werden dementsprechend nicht als absolute Werte angenommen.

3.2.2. Steuerung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten durch gezielte Kristallisation geeigneter Phasen

Der Ausdehnungskoeffizient lässt sich in Abhängigkeit von der Glaszusammensetzung abschätzen, indem für jedes zugefügte Oxid ein Faktor α_j festgelegt wird, der mit dem Anteil x_j in mol.-% des Oxides multipliziert wird (siehe Gleichung 3-1).

Gl. 3-1.
$$\alpha_{20-300} = \sum_j x_j \cdot \alpha_j$$

Bei diesem Konzept der Steuerung des Ausdehnungskoeffizienten durch gezielte Kristallisation geeigneter Phasen wird von einem homogenen Glas geeigneter Zusammensetzung ausgegangen. Dieses muss im gewünschten Temperaturintervall erweichen (Viskositätsniveau zwischen 4 und 6 für $\log \eta$, η in dPa·s) und beim Kristallisieren geeignete Phasen bilden, sodass der thermische Ausdehnungskoeffizient des durchkristallisierten Lotes den gewünschten Wert annimmt. Hierbei muss man auch berücksichtigen, dass das ausgewählte Lot-Basissystem sich chemisch mit dem Fügepartner vertragen muss bzw. dass bestimmte Werte der elektrischen Leitfähigkeit eingehalten werden [Con 2009]. Man geht Folgendermaßen vor: Aus einem Glas mit geeignetem thermischem Ausdehnungsverhalten, lassen sich beliebig zusammengesetzte Gläser aus dem Zusammensetzungsbereich mit gut abschätzbarem thermischem Ausdehnungskoeffizienten vorhersagen. Hierzu werden geeignete oxidspezifische Faktoren der Literatur entnommen [Con 2009]. Die Berechnung erfolgt mit der Gleichung 3-1 durch eine gewichtete Summation der Oxidbeträge.

Bei kristallisierenden Glasloten verändern sich während der Kristallisation auch die thermomechanischen Eigenschaften des Lotes. Dies lässt sich auch im Voraus abschätzen, indem man anhand von Phasendiagrammen oder durch thermodynamische Berechnungen (siehe Kapitel 3, Abschnitt 3.2.2) die zu erwartenden kristallinen Phasen identifiziert. Dabei wird der resultierende Ausdehnungskoeffizient der glaskeramischen Matrix durch Wichtung der Einzelbeiträge anhand der Stoffmengen von Kristallphasen und Restglasphase abgeschätzt. Hierbei unterscheidet sich der tatsächlich erzielte Phasenbestand oft deutlich vom thermodynamischen Gleichgewicht [Con 2009]. Neben der chemischen Zusammensetzung gehen auch anderen Faktoren wie die Korngröße des eingesetzten Glaspulvers und die Temperaturführung beim Fügeprozeß in den zu erwartenden Phasenbestand ein. Daher ist der Kristallisationsprozess, insbesondere bei komplexen Geometrien, die unterschiedliche lokale Aufheizraten bedingen, nur schwer zu beherrschen. Außerdem ist eine quantitative Berechnung der durchkristallisierten Phasen kaum möglich, sodass genaue und präzise Angabe des thermischen Ausdehnungskoeffizienten sich nur schwer vorhersagen lassen.

3.2.3. Steuerung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten durch Beimengung kristalliner festen Phase

Durch Zugabe von TiO_2 in eine vorhandene Glasmatrix kann der thermische Ausdehnungskoeffizient gesenkt werden. Diese Aussage wurde von Kingery *et al.* in den 60er Jahren demonstriert und später von Scholze präsentiert [Sch 1990].

Für gemischte Komponenten wie z.B. Glaskomposite, bei denen die jeweiligen Phasen einen bekannten thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzen, kann man die thermische Ausdehnung des Komposites ebenfalls aus der Addition aller individuellen Phasen [Don 1993]; [Kin 1991] entsprechend Gleichung 3-2 berechnen.

$$\text{Gl. 3-2.} \quad \alpha_{\text{Glaskeramik}} = \sum \frac{(\alpha_i K_i W_i / \rho_i)}{(K_i W_i / \rho_i)}$$

Hier bezeichnet α_i den Ausdehnungskoeffizient der einzelnen Phasen i in der Glaskeramik, K_i entsprechend einem Modulusfaktor, W_i der Gewichtfraktion und ρ_i die Dichte der jeweiligen Phase.

Eine größere Prozesssicherheit und eine wesentlich größere Variationsbreite der Entwicklung lassen sich durch Zumischen einer festen Phase in das pulverisierte Glaslot erzielen. Dabei ist es entscheidend, dass die Identität dieser Phase beim Erweichen des Glaslotes erhalten bleibt und nicht etwa durch eine chemische Reaktion umgewandelt wird. Ein bewährtes Konzept basiert auf dem Zumischen eines Metallpulvers zum Glaslot. Abbildung 3-1 demonstriert, wie durch die Variation des Massenverhältnisses von Glaslot zu Metallpulver (auxilliary Metall) eine optimale Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten an ein vorgegebenes Substrat (Stahl) erzielt wird [Ver 2004]. Hierbei ist der so hergestellte Schicht oder Füge auch elektrisch isolierend.

Ein anderes Konzept, welches in dieser Arbeit entwickelt und dargestellt wird, besteht darin, aus der Literatur eine geeignete Phase mit großer Ausdehnung auszuwählen, diese im kristallinen Zustand zu präparieren und dann analog zum obigen Beispiel einem Glaspulver, bezeichnet als Glasmatrix, zuzumischen. Um den Bestand dieser Phase während des Fügevorganges zu garantieren, kann man einen thermodynamischen Bestand gewährleisten, indem das Glaspulver aus eben diesem Zusammensetzungsbereich ausgewählt wird, in dem die oben erwähnte kristalline Phase koexistiert. Dabei kann diese kristalline Phase, als Füllstoff bezeichnet, im beliebigen Massenverhältnissen zugesetzt werden, was eine zugeschnittene Einstellung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten sehr erleichtert.

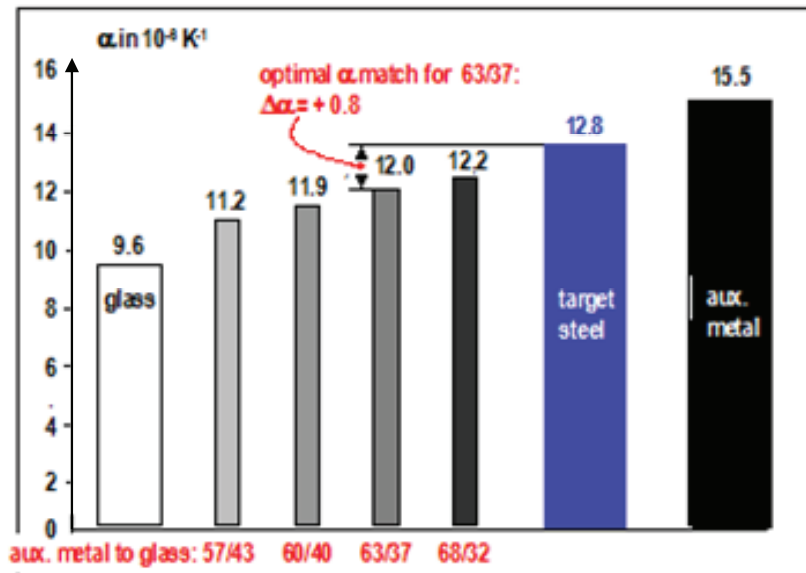


Abb. 3-1. Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten α eines Glaslotes mit $\alpha = 9.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ an einen Stahl mit $\alpha = 12.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ durch Zumischen eines Metallpulvers mit $\alpha = 15.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; nach [Ver 2004].

3.3. Strategien zur Steuerung der Fließfähigkeit von Lotmaterialien beim Fügen

Oft ist man bezüglich des Fließverhaltens des Lotmaterials in der Auswahl der Glaszusammensetzung sehr eingeschränkt. Wiederum liegt dies an dem wenig erfolgversprechenden Versuch, mehrere Werkstoffeigenschaften über die chemische Zusammensetzung einer einzelnen Phase zu erreichen. Dabei können auch hierfür geeignete Strategien entwickelt werden. Die dazu wichtigen Eigenschaften eines zum Fügen eingesetzten Glaslotes sind das Fließen und das Verfestigen beim Fügevorgang. Dabei setzt das effektive viskose Fließen erst bei Viskositäten zwischen 10^6 und $10^4 \text{ dPa}\cdot\text{s}$ ein. Hierbei sind die ersten Sekunden für den Prozess entscheidend. Denn, das Warten oder die eingebrachte Presskraft erzielen nur noch eine marginale Verbesserung der Fließeigenschaften [Con 2009]. Aus diesen Gründen ist das korrekte Einstellen der Viskosität beim Fügevorgang von herausragender Bedeutung. Es kommt meistens auf den richtigen Anfangswert der Viskosität an.

Bei kristallisierenden Glasloten wird dies durch die Konkurrenz zwischen viskosem Fließen und Kristallisation bestimmt. Der primäre Mechanismus beim Sintern von Glaspulver ist das viskose Fließen, das bereits bei einer Temperatur weit unterhalb

der Liquidustemperatur einsetzt [Con 2009]. Hierbei spielen 3 Faktoren eine entscheidende Rolle. Zunächst die Viskosität $\eta(T)$ des Lotmaterials. Diese wird durch konventionelle Flussmittel eingestellt. Anschließend die Korngröße d des Lotmaterials und abschließend die Oberflächenspannung σ der zu fügenden Bauteilen, welche nur in engen Grenzen variiert. Gleichung 3-3 stellt die Abhängigkeit diesen Faktoren dar [SCH 1991].

Gl. 3-3.
$$\tau = \frac{\eta \cdot d}{\sigma}$$

Auf diese Weise können monolithische, porenfreie Gläser erzeugt werden.

In den nächsten Abschnitten werden mögliche Ansätze zur Steuerung der Fließfähigkeit dargestellt.

3.3.1. Erhöhung der Fließfähigkeit durch Zugabe von Flussmitteln und durch gezielte Reduzierung der Partikelgröße

In erster Linie lässt sich die Fließfähigkeit eines Lotmaterials durch den Zusatz von einigen Oxiden in silicatischen Systemen einstellen. Konventionell hilft das Einbeziehen von etablierten Flussmitteln wie B_2O_3 , P_2O_5 , V_2O_5 in die Glasrezeptur, die bekanntermaßen die Viskosität eines Glases stark absenken bzw. ihrer Fließfähigkeit erhöhen. In welchem Ausmaß dies hilft, kann durch thermochemische Rechnungen oder Modellierung abgeschätzt werden. Hierbei verändert sich aber auch, und oft unerwünscht, je nach zugesetztem Mengeanteil die vorher eingestellte Eigenschaft des Lotmaterials. Abbildung 3-2 zeigt die Entwicklung einer Schmelze (berechnet mit FACTSAGE® [FAC 2004]) für ein ternäres Lot-Basissystem, dem 5; 10 bzw. 20 Ma.-% eines geeigneten Flussmittels (hier B_2O_3) zugesetzt sind; die Liquidustemperatur des Lot-Basissystems liegt bei 1180 °C. Man erkennt, dass ein 10-%iger Zusatz bereits bei 870 °C zu einem Anteil an Schmelzphase von 65 % führt und eine Liquidustemperaturabsenkung auf ca. 1085 °C erreicht wird [Con 2009]; hierbei ist das Flussmittel optimal eingesetzt. In manchen Fällen z.B. mit einer sehr CaO- oder MgO-reichen Umgebung bildet B_2O_3 nämlich – anstatt zu fließen – rasch kristalline Erdalkaliborate, die erst bei Temperaturen oberhalb von 1200 °C wieder erschmelzen. Demzufolge tritt das Gegenteil des erwarteten Effektes ein [Con 2009]; daher führt der Zusatz von B_2O_3 nicht automatisch zur frühen Bildung einer niedrigviskosen Phase sondern nur teilweise zu einer Erniedrigung der Viskosität.

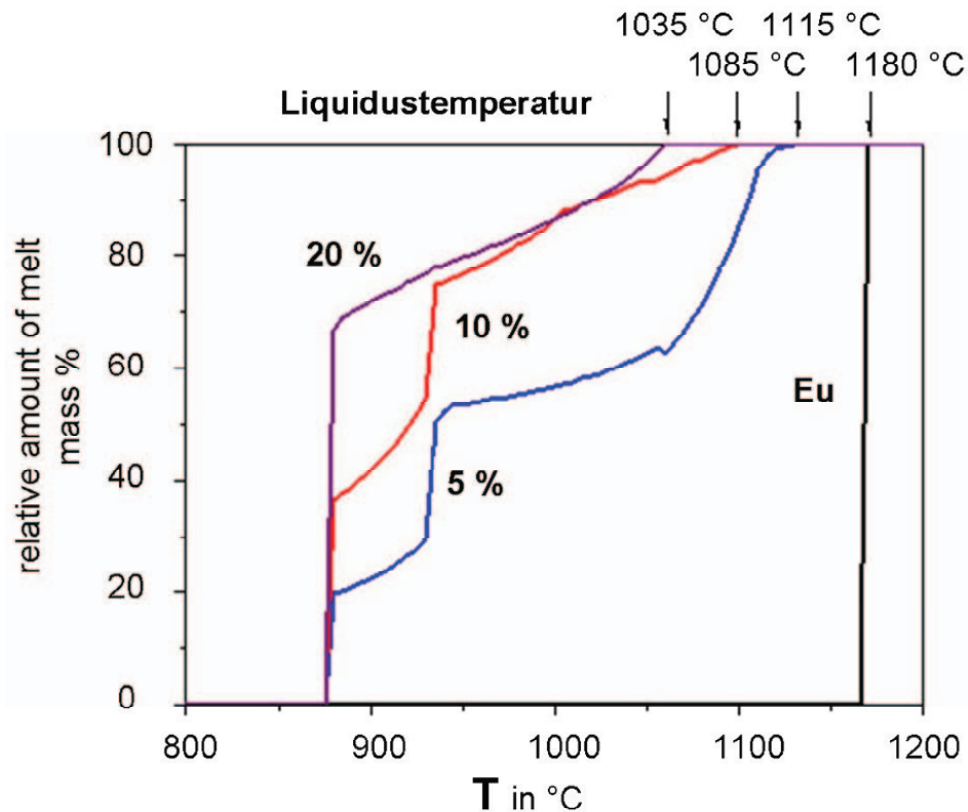


Abb. 3-2. Entwicklung der Schmelze (berechnet mit FACTSAGE) eines ternären Lotbasis-Systems mit einem geeigneten Flussmittel (hier B_2O_3) [Con 2009].

Des Weiteren ist die Möglichkeit zur Erhöhung der Fließfähigkeit durch den Effekt der Reduzierung der Partikelgrößen kaum von größerer Bedeutung. Wesentlich bemerkbar macht sich diesen Einfluss erst, wenn man von größerer Partikel (z.B. mm) in den niedrigen Bereich (wenige μm) übergeht. Hierbei erreicht die eingestellte Temperatur die Partikelgröße schneller und bringt sie somit zum Fließen.

3.3.2. Erhöhung der Fließfähigkeit durch Auswahl von Stoffssystemen mit niedrigen Eutektika

Bei glaskeramischen Kompositen sieht man sich mit der Tatsache konfrontiert, dass diese sowohl Eigenschaften von Festkörper als auch solche von Fluiden je nach Temperaturbereich besitzen.

Will man die Fließfähigkeit eines glaskeramischen Komposit-Lotmaterials erhöhen, besteht eine Möglichkeit darin, mit einer Auswahl von Stoffssystemen mit niedrigen

Eutektika zu arbeiten. Hier wird durch die Vorauswahl geeigneter niedriger Glasmatrizen die Fließfähigkeit des glaskeramischen Komposit-Lotmaterials gesenkt. Durch die Zumischung von Füllstoff in Massenprozent lässt sich dabei die Fließfähigkeit relativ leicht einstellen. Hier ist u.a. auch eine Veränderung der zuvor eingestellten Eigenschaften wie der thermischen Ausdehnungskoeffizient zu befürchten. Im Rahmen dieser Arbeit wird durch multikomponentige Systeme mit niedrigen Eutektika die Einstellung der Fließeigenschaften gesteuert.

3.3.3. Erhöhung der Fließfähigkeit durch Zugabe von Phasen mit niedrigen Eutektika

Eine weitere erfolgversprechende Vorgehensweise zur Erhöhung der Fließfähigkeit bei einer zuvor optimierten Eigenschaftszusammensetzung lässt sich durch Zugabe einer Phase mit einem niedrigen Eutektikum in das glaskeramische Komposit-Lotmaterial einstellen. Man erhofft sich durch die Zugabe einer zusätzlichen Phase, welche wie ein Schmiermittel fungieren sollen, das Fließverhalten des Lotmaterials zu steuern.

Diese Strategie wird wie folgt umgesetzt: Man mischt dem als Pulver vorliegenden Ausgangsmaterial (dies besteht aus einem rein amorph vorliegendem Glaspulver bzw. Glasmatrix mit einem zugefügten Anteil an kristalliner Phase) eine weitere amorphe oder auch kristalline Phase zu. Dieser Zusatz soll die Eigenschaft besitzen, bei möglichst niedrigen Temperaturen zu erweichen bzw. zu schmelzen und so den noch festen Anteil der optimierten Eigenschaftszusammensetzung quasi zu schmieren. Dieser eigentlich nur zur Erniedrigung der Viskosität dienende Zusatzstoff sollte aber erst bei höheren Temperaturen mit dem Restsystem chemisch reagieren [Con 2009]. Tabelle 3-1 illustriert einige Beispiele für Zusammensetzungsbereiche im binären System auf V_2O_5 -Basis. Hier zeigen sich Liquidustemperaturen deutlich unterhalb von 800 °C, ebenso in binären Oxidsystemen auf Bi_2O_3 Basis, bis hin zu mehrkomponentigen wie z.B. für das ternäre System $CaO-MgO-V_2O_5$ in Abbildung 3-3 dargestellt. Nach Erreichen des Ziels, ein frühes Fließen des Lotes einzuleiten, reagieren diese Schmelzen im weiteren Verlauf des Fügevorganges chemisch mit den übrigen Komponenten und können eine höher schmelzende kristalline Phase bilden.

Tab. 3-1. Binäre, alkalifreie Oxidsysteme mit niedriger Liquidustemperatur (mit *)
 $T_{\text{liq}} < 675$ im gesamten Zusammensetzungsbereich) [Con 2009].

Systeme XO-V ₂ O ₅ ; XO =	Bereich in mol.-% XO, in dem $T_{\text{liq}} < 800$ °C gilt	T_{solidus} in °C
MgO	0 - 37	640
CaO	0 - 45	618
BaO	0 - 52	536
CoO	0 - 50	635
ZnO	0 - 48	626
B ₂ O ₃	0 - 100 *)	-
Al ₂ O ₃	0 - 3	660
Cr ₂ O ₃	0 - 5	650

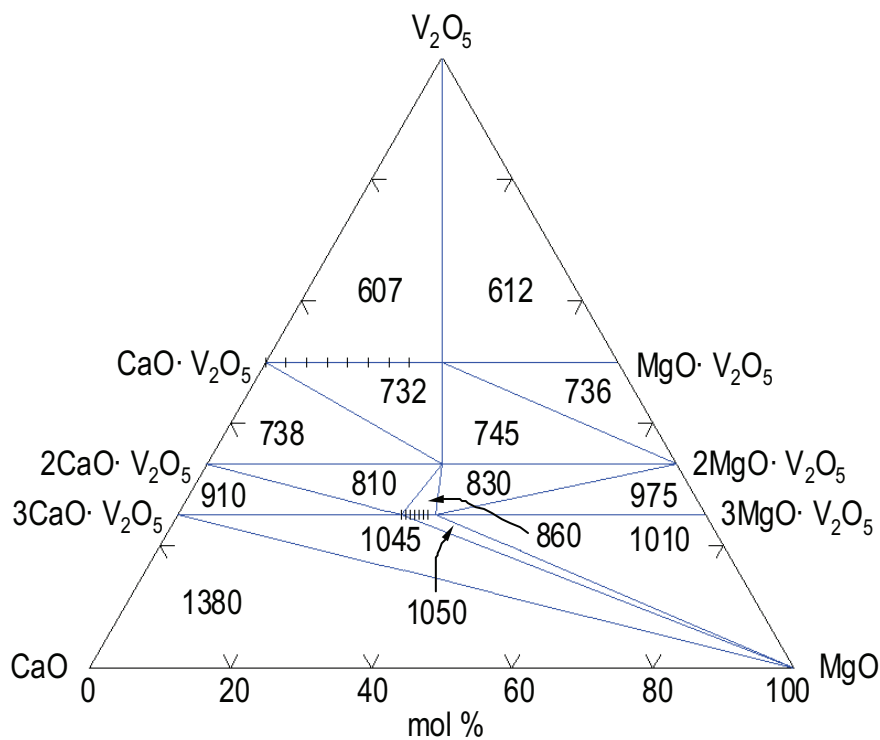


Abb. 3-3. Solidustemperaturen im ternären System CaO-MgO-V₂O₅ [Ara 1981].

4. Experimentelle Arbeiten

4.1. Werkzeuge zur Durchführung experimenteller Arbeiten

Die in dieser Arbeit untersuchten Gläser wurden größtenteils am Institut für Gesteinshüttenkunde (GHI) der RWTH-Aachen University erschmolzen. Auch die in dieser Arbeit eingesetzten Verfahren zur Werkstoffcharakterisierung wie Differential Scanning Calorimeter (DSC)-, Röntgenbeugung (XRD)- und Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Messungen wurden ebenfalls am GHI durchgeführt. Die Aufarbeitung der erschmolzenen Gläser sowie alle den Anwendungsfall in der Brennstoffzelle charakterisierenden Untersuchungen wie Dichtigkeitstest, Füge- und Auslagerungsversuchen, sowie dilatometrische Untersuchungen wurden am Forschungszentrum Jülich durchgeführt.

4.1.1. Rohstoffe

Für die Herstellung der verwendeten Lotmaterialien wurden einige oxidische Rohstoffe gewählt. Tabelle 4-1 zeigt alle in dieser Arbeit verwendeten Oxide zur Herstellung von Lotmaterialien. Die Rohstoffe sind so ausgewählt, dass sie einerseits marktüblich sind und andererseits nur geringe Verunreinigungen beinhalten.

Tab. 4-1. Verwendete Rohstoffe für die in dieser Arbeit hergestellten Lotmaterialien.

Chemische Formel	Chemische Name	Reinheit (in %)
SiO ₂	Seesand	> 99,80
MgO	Magnesiumoxid	> 97,00
BaCO ₃	Bariumcarbonat	> 99,00
CaCO ₃	Calciumcarbonat	> 99,00
B ₂ O ₃	Borsäureanhydrid	> 98,00
H ₃ BO ₃	Borsäure	> 99,80
Bi ₂ O ₃	Wismutoxid	> 98,00
V ₂ O ₅	Vanadatpentoxid	--
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid	> 98,50

4.1.2. Auswahl der Lotbasis-Systeme

Ausschlaggebend für die Wahl der Lotbasis-Systeme sind die verschiedenen Anforderungen an die zu fügenden Materialien. Im Kapitel 2, Abschnitt 2.1.3 wurde ausführlich beschrieben, welche Anforderungen ein Lotmaterial dieser Art erfüllen sollte. Aus diesem Grunde wurden alkalihaltige Glaslote in dieser Arbeit nicht

berücksichtigt, da sie, wie schon oben erwähnt, die Chromverarmung aus dem Interkonnektor-Werkstoff fördern und damit zu kurzen Betriebszeiten führen. Auch umweltbelastende Oxide wie PbO wurden hier nicht berücksichtigt (siehe Tab. 4-1). Die Realisierung des neuen Konzepts zur Steuerung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten setzt einen Ansatz voraus, welcher schon in Kapitel 2, Abschnitt 2.2.1 beschrieben wurde; es wurde herausgearbeitet, dass die Bildung eines Glaskeramik-Komposit-Materials sich als vorteilhaft erweisen kann. Dabei sollten die Glasmatrix und die kristalline Phase in demselben Koexistenz-Bereich liegen. Demnach sollte die Existenz eines Koexistenz-Bereichs, in welchem die kristalline Phase und die Glasmatrix auftreten, die primäre Voraussetzung zur Vorauswahl eines Lotbasis-Systems sein. Zudem sollte, wenn es erforderlich ist, auch die kristalline Phase so ausgewählt werden, dass sie einen höheren bzw. kleineren thermischen Ausdehnungskoeffizient als die der Glasmatrix aufweist. Zudem sollte auch die Liquidustemperatur der Glasmatrix niedrig gewählt werden. Demzufolge ist die günstigste Ausbildung für ein Glaskeramik-Komposit dieser Art, die Auswahl der Glasmatrix an einer eutektischen bzw. naheutektischen Zusammensetzung zu wählen, die dort gewählte Glasmatrix stellt die Zusammensetzung mit dem niedrigsten Schmelzpunkt dar und verfügt über kein, bzw. nur ein sehr geringes Schmelzintervall; dabei liegen Solidus und Liquidus sehr nah beieinander. Eine derart gewählte eutektische Zusammensetzung weist auch günstige Eigenschaften im Bezug auf deren Homogenität auf und somit auch gute zu erwartende Festigkeitseigenschaften auf. Die Abbildungen 4-1. (4-1 a-c) und Abbildungen 4-2. (4-2 a-b) zeigen alle für die in dieser Arbeit verwendeten Lotbasis-Systeme. Ihre ausgewählten Koexistenz-Bereiche sind Abbildungen 4-3. (4-3 a-b) zu entnehmen.

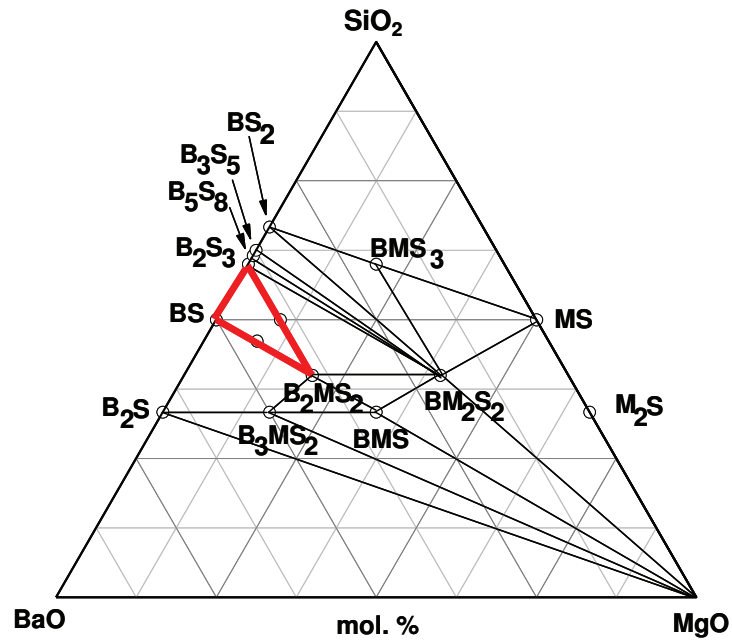


Abb. 4-1a. Lotbasis-System BaO-MgO-SiO₂ mit dem Koexistenz-Bereich BS-B₂S₃-B₂MS₂ (1 = BS-B₂S₃-B₂MS₂).

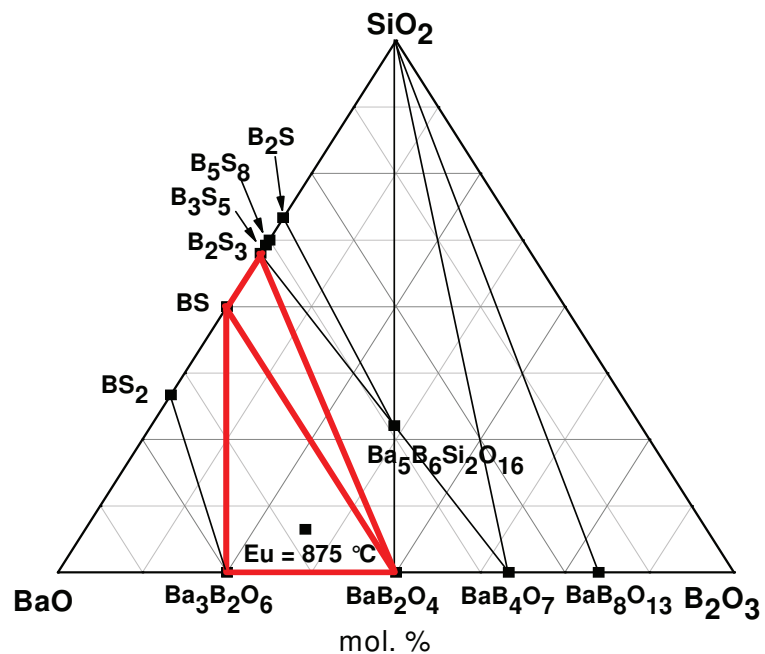
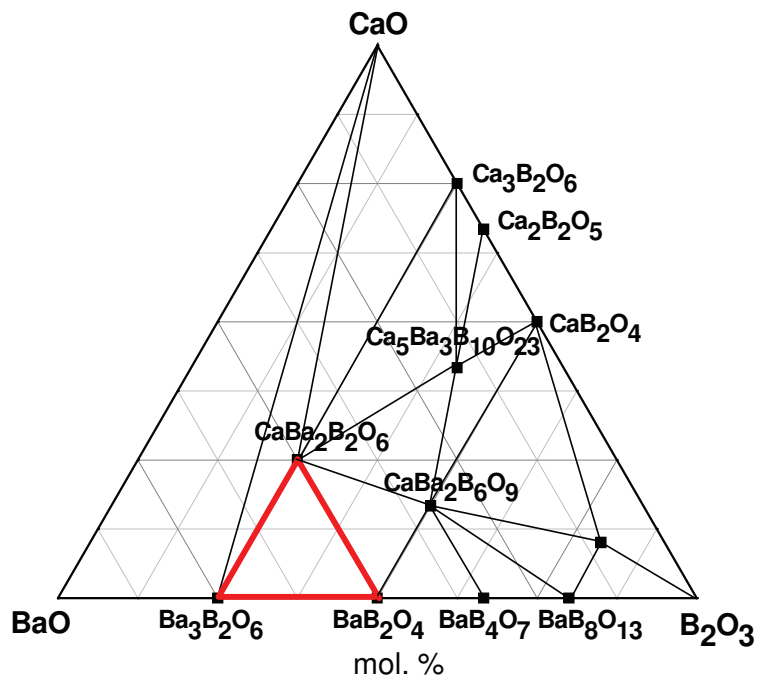
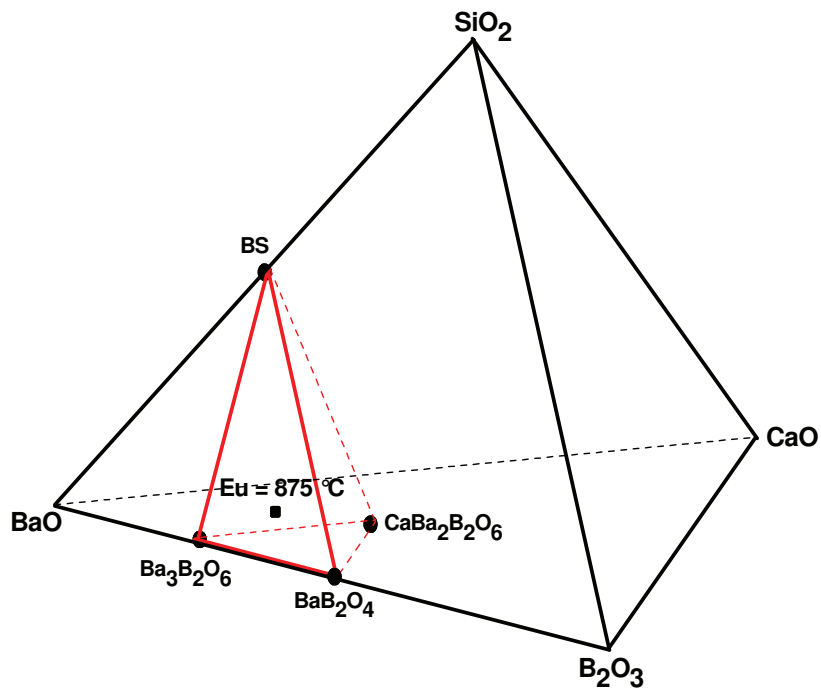


Abb. 4-1b. Lotbasis-System BaO-B₂O₃-SiO₂ mit den Koexistenz-Bereichen BS-BB'-B₃B' (4 = BS-BB'-B₃B') und BS-B₂S₃-BB' (2 = BS-B₂S₃-BB').

Abb. 4-1c. Lotbasis-System BaO-CaO-B₂O₃.Abb. 4-2a. Lotbasis-System BaO-CaO-B₂O₃-SiO₂ mit dem Koexistenz-Bereich BS-BB'-B₃B'-CB₂B' (3 = BS-BB'-B₃B'-CB₂B').

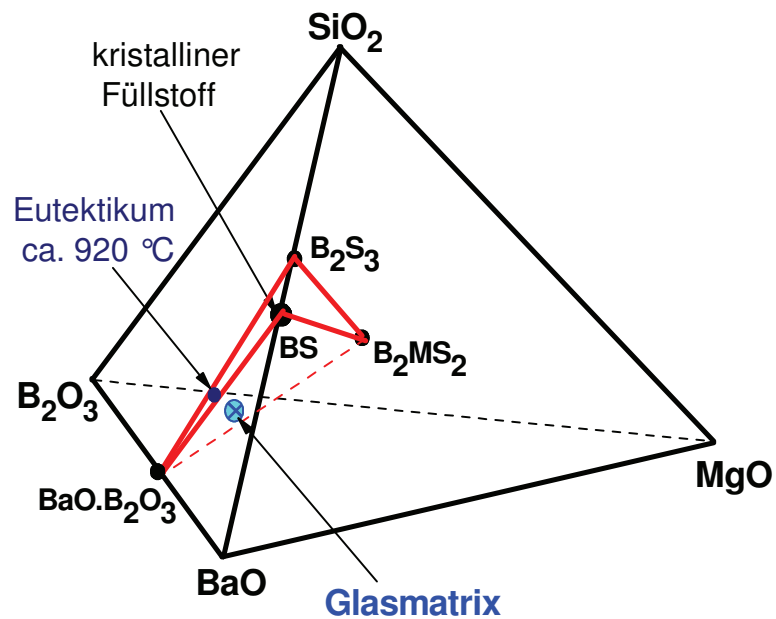


Abb. 4-2b. Lotbasis-System BaO-MgO-B₂O₃-SiO₂ mit dem Koexistenz-Bereich BS-B₂S₃-B₂MS₂-BB' (5 = BS-B₂S₃-B₂MS₂-BB').

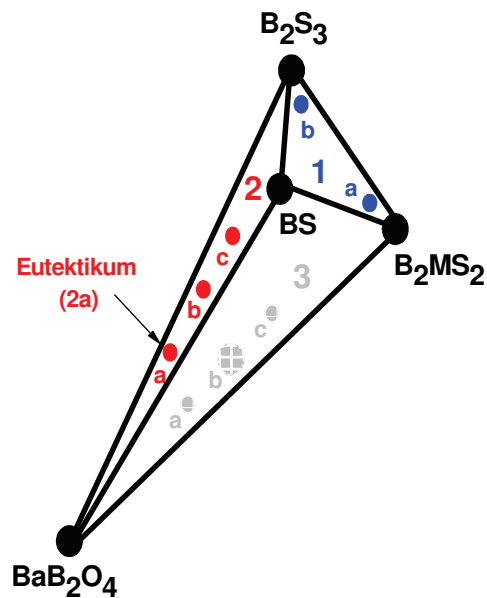


Abb. 4-3a. Koexistenz-Bereiche 1, 2, 3 quaternäres Lotbasis-Systems BaO-MgO-B₂O₃-SiO₂.

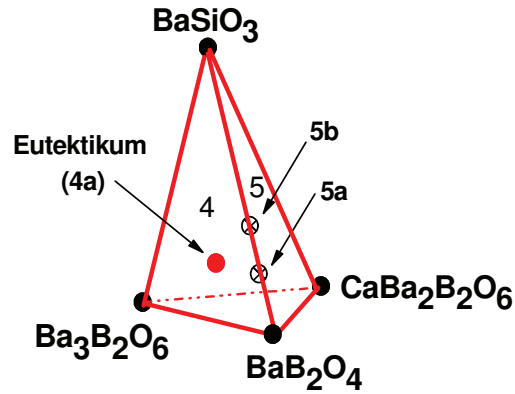


Abb. 4-3b. Koexistenz-Bereiche 4, 5 quaternäres Lotbasis-Systems BaO-CaO-B₂O₃-SiO₂.

Neben der Steuerung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten ist ein weiteres Ziel dieser Arbeit die Steuerung der Fließfähigkeit der einzusetzenden Glaslote. Hierzu wurden in Kapitel 3 bereits zahlreiche Möglichkeiten vorgestellt. In dieser Arbeit wird demonstriert, wie sich die Fließfähigkeit eines Lotmaterials über die Beimengung einer Zusatz-Phase steuern lässt. Zur Realisierung dieses Konzepts der Steuerung der Fließfähigkeit sollten, wie schon oben erwähnt, die ausgewählten Zusatz-Phasen alkaliefreie Oxide Systeme mit sehr niedrigen Liquidustemperaturen (kleiner 700 °C) sein (siehe Tabelle 3-1 auf Seite 38). Aus diesem Grunde wurden einige Zusatz-Phasen aus den unten dargestellten Basis-Systemen ausgewählt (Abbildung 8-3a und 8-3b im Anhang auf Seite 117). Abbildung 4-4 illustriert ein Beispiel die in Frage kommendes Phasendiagramm mit den zugehörigen einsetzbaren eutektischen Zusammensetzungen.

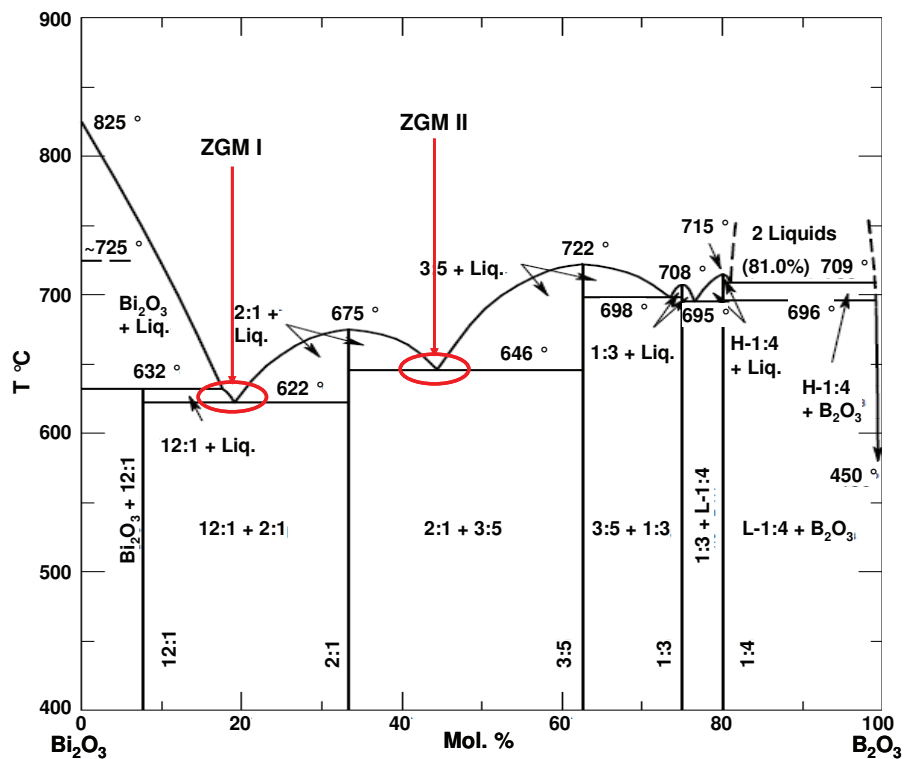


Abb. 4-4. Zusatz-Phase Bi_2O_3 - B_2O_3 [Lev 1962].

4.1.3. Charakterisierungsmethoden

Die hier synthetisierten und anschließend eingesetzten Lotmaterialien wurden vor und nach dem Betrieb im Anwendungsfall der Brennstoffzelle mit Standardverfahren analysiert (siehe unten). Die gebräuchlichen Analysemethoden werden in diesem Absatz kurz beschrieben. Messapparaturen für spezielle Fragestellungen der Arbeit z.B. Sandwichprobe und Dichtigkeitstest werden in den Abschnitten 4.4 umfassend vorgestellt.

Dilatometrie (Thermischer Längenausdehnungskoeffizient)

Vorgegeben durch das Ziel dieser Arbeit, ein neues Konzept zur Steuerung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu entwickeln, stellt die Dilatometrie zur Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten ein grundsätzliches Verfahren dar. Zusammen mit der Kristallisationskinetik von Glaskeramik-Kompositloten hat vor allem der thermische Ausdehnungskoeffizient einen erheblichen Einfluss auf das thermomechanische Verhalten des SOFC's. So standen die Dilatometrie-Messungen zeitlich an erster Stelle, durchgeführt jeweils nach

Herstellung der Glasmatrizen und ihres teilkristallinen Zustands, nach Zufügung eines ausgewählten kristallinen Füllstoffes des Koexistenz-Bereiches und nach der Herstellung des so entwickelten Glaskeramik-Kompositlotes.

Mit dem Ausdehnungskoeffizient lässt sich die relative Volumen- und Längenänderung eines Werkstoffes als Funktion der Temperatur beschreiben.

Um den thermischen Ausdehnungskoeffizient eines Festkörpers zu bestimmen, ist neben einer genauen Temperatur- und Längenbestimmung das gleichmäßige Erwärmen des gesamten Probekörpers erforderlich. Aus den so gewonnen Versuchsdaten erhält man neben der Information über die Längenänderung, auch Aussagen über das Sinterverhalten, die Transformationstemperatur der Glasmatrix mit Informationen zu auftretenden Phasenübergängen.

An der Zentralabteilung Technologie (ZAT) im FZJ wird mittels eines so genannten vertikalen Dilatometers (Modell L75/1550) der Firma Linseis der thermische Ausdehnungskoeffizient gemessen. In einem geschlossenen Ofenraum des Gerätes werden zwei Messproben mit einer geringeren Vorspannkraft über einen Wegaufnehmer fixiert und der Ofen über eine wählbare Rampe kontinuierlich aufgeheizt. Dabei wird neben der Temperaturänderung (ΔT) an der Probe auch die Längenänderung der Probe aufgezeichnet. Die Kompensation der Wärmeausdehnungen der Gerätekomponenten wird durch die Kalibrierung der Messapparatur mit einer Referenzprobe – hier Aluminiumoxid – mit bekanntem Ausdehnungsverhalten realisiert.

Setzt man die Längenänderung der Probe zu der vor Versuchsbeginn gemessenen Ausgangslänge der Probe in Relation, so ergibt sich ein relativer Längenausdehnungskoeffizient (siehe Gleichung 4-1).

Gl. 4-1.
$$\alpha = \frac{\Delta l}{\Delta T \cdot l_0}$$

Neben diesem relativen Längenausdehnungskoeffizient, welcher die Ausdehnung eines Festkörpers beschreibt, ist der so genannte technische Ausdehnungskoeffizient (siehe Gl. 4-2) für die technologische Verwendung von größerer Bedeutung. Hier wird die relative Längenänderung auf eine Referenztemperatur, z.B. Raumtemperatur (20 °C) bezogen.

Gl. 4-2.
$$\alpha_{tech} = \frac{\Delta l}{l_0}$$

Die Bestimmung des technischen Ausdehnungskoeffizients ist vor allem für die Weiterverarbeitung bzw. Vergleich der Messdaten mit den SOFC-Komponenten sinnvoll, da für die einzelnen Komponenten oftmals nur technische Ausdehnungs-

koeffizienten zur Verfügung stehen. Zusätzlich gibt, wie oben erwähnt der Verlauf einer Messkurve Aufschluss über den Zustand der Probe (glasig oder kristallin) und liefert somit wichtige Informationen über das eventuell vorhandene viskose Verhalten. Abbildung 4-5 zeigt den Verlauf einer gesinterten bzw. kristallinen Phase.

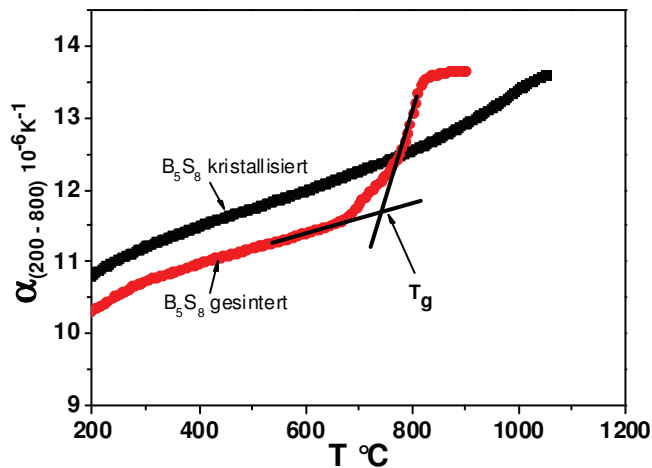


Abb. 4-5. Verlauf eines Glassinterns bzw. einer kristallisierten Phase.

Thermische Analysen mittels Differential Scanning Calometrie (DSC)

Um die charakteristischen Temperaturen eines Glases wie die Transformations-temperatur T_g , eine eventuell auftretende Kristallisationstemperatur T_c sowie die Schmelztemperatur T_m der kristallisierten Phase zu ermitteln, wurden die unbehandelten Glaspulver mit einem Differential Scanning Calorimeter der Firma Netzsch (Netzsch DSC-404) untersucht. Mit diesem Verfahren kann festgestellt werden, bei welcher Temperatur Wärme verbraucht oder abgegeben wird, wann endo- bzw. exotherme Effekte bei einer bestimmten Heizrate auftreten, wie in Abbildung 4-6 dargestellt. Hier wurde die charakteristischen Temperaturen T_g und T_c einer amorphen Probe der Zusammensetzung B_3S_5 bei einer Heizrate von 15 K/min in einer DSC-Messung dargestellt; in dieser gleichen Abbildung 4-6 wurde ebenfalls der Unterschied zwischen der kristallinen und der amorphen B_5S_8 -Phase im Rahmen einer DSC-Messung erläutert. Dabei zeigt die Glasübergangstemperatur (T_g), mit dem ersten endothermen Maximum den Beginn der plötzlichen Erniedrigung der Viskosität an, bei weiterer Erhöhung der Temperatur kommt es zur spontanen Kristallisation des Glases, bei welcher Energie frei wird, und so ein exothermes Maximum im DSC-Verlauf entsteht. Diese Temperatur, bei der die Kristallisation der amorphen Phase auftritt, wird als Kristallisationstemperatur bezeichnet. In diesem

Zusammenhang ist zu erwähnen, dass es mehrere Kristallisationstemperaturen bei einer einzigen Glaszusammensetzung geben kann. Jede aus der amorph erstarrten Schmelze kristallisierende Phase hat ihre eigene Kristallisationstemperatur. Der Schmelzbereich, wird durch ein endothermes Maximum im DSC-Verlauf gekennzeichnet.

Da die Phasenbildung die Eigenschaften der Glaslote beeinflusst, ist es wichtig die entstehenden Phasen bei bestimmten Temperaturen zu kennen. Die Bildung solcher Phasen ist auch u.A. zeitabhängig.

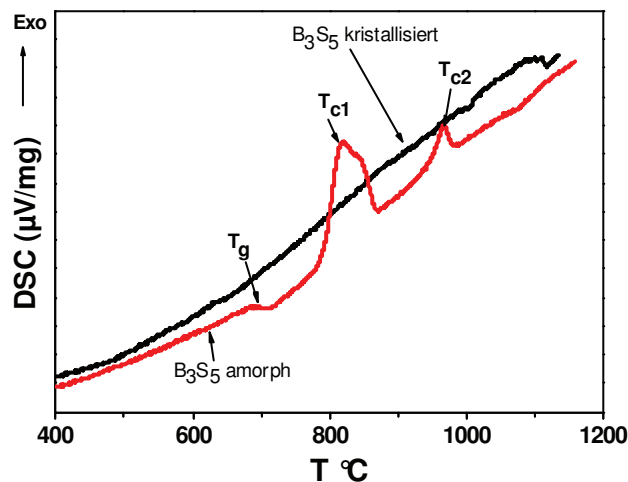


Abb. 4-6. Verlauf einer DSC-Kurve (amorphe bzw. kristallisierte B_3S_5 Zusammensetzung).

XRD-Analyse

Die Kristallstrukturen des entstandenen Phasenbestands ausgelagerter durchkristallisierter Pulverproben werden qualitativ mithilfe eines XRD-Geräts der Firma Philips (Modell PW3710) untersucht. Hierbei weist der an den Gitteratomebenen gebeugte Röntgenstrahl bei bestimmten Beugungswinkeln positive Interferenzen auf. Die derart entstehenden Reflexmuster sind charakteristisch für vorhandene Kristallstruktur. Aus den im Beugungsbild abgelesenen Gitterebenenabständen lassen sich über die Bragg-Gleichung die Gitterkonstanten bestimmen (siehe Gleichung 4-3). Die Pulverproben wurden mit Cu-K α Strahlung (bei 40 kV und 40 mA) untersucht. Die Identifizierung von kristallinen Phasen erfolgte unter Zuhilfenahme der JCPDS-Datenbank (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Für die Auswertung des Diagramms wurde die Software X'Pert HighScore Plus [Version 2.1.b (2.1.2) PANalytical B. V., Amelo, The Netherlands] verwendet. An dieser Stelle mag erwähnt werden, dass es

bei Gläsern ohne vorhandene feste Gitterebenen auch zu Interferenzen mit der Röntgenstrahlung kommt. Dies äußert sich im Gegensatz zu kristallinen Proben durch ein breites Signal bei niedrigen 2θ Werten.

Gl. 4-3.
$$n\lambda = 2d\sin(\theta)$$

Hierbei ist n eine natürliche Zahl, die die Beugungsordnung angibt, d der Abstand zwischen parallelen Gitterebenen, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung sowie θ der Winkel zwischen Röntgenstrahl und Gitterebene (auch als Braggwinkel genannt).

Mikrostrukturuntersuchung

Für die mikrostrukturellen Untersuchungen wurden alle Proben entsprechend der üblichen metallographischen Arbeitsweise vorbereitet.

Rasterelektronenmikroskopie (REM am GHI)

Für diese rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden Querschliffe einer sogenannten Sandwichprobe an einem Gerät 440i der Firma LEO (Leitz Elektronen Optik) untersucht. Die Sandwichproben bestanden aus zwei Crofer22-Stahlplatten (50 x 50 mm). An der Fügestelle der Stahlplatten wurden die in dieser Arbeit entwickelten Lote aufgetragen (siehe Abbildung 4-7). Nachdem dieses Probenensemble entsprechend dem eigentlichen Lotprozess gefügt wurde, wurden die Proben ebenfalls unter den Standardbedingungen (5 h bzw. 10 h bei den jeweiligen Füge Temperaturen) ausgelagert. Die derart präparierten Proben wurden anschließend zur Vorbereitung der REM-Untersuchung eingebettet und anschließend poliert. Mit der Rasterelektronenmikroskopie (REM) und der angeschlossenen Mikrosonde kann halbquantitativ die chemische Zusammensetzung der vorliegenden entstandenen Phasen an der Grenzfläche ermittelt werden.

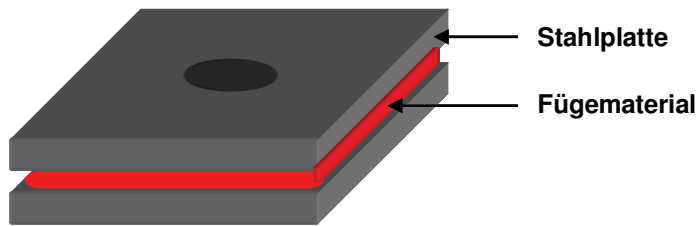


Abb. 4-7. Sandwichprobe aus zwei Crofer22-Stahlplatten (50 x 50 mm).

Lichtmikroskopische Untersuchung

Zum Nachweis des mikroskopischen Phasenbestands der hergestellten Glaskeramik-Kompositlote wurden Übersichtsanalysen mittels Lichtmikroskopie durchgeführt. Die präparierten Dünnschliffe wurden unter Verwendung eines Lichtmikroskops (Modell Polyvar-MET/2.GA/D-85/01) der Firma Reichert-Jung untersucht. Die Proben wurden als gesinterte bzw. kristallisierte Bruchstücke eingebettet und poliert. Die hier ermittelten Ergebnisse sollten ebenfalls als halbquantitative Analyse betrachtet werden.

Chemische Analyse

Für die chemische Analyse wurden die erschmolzenen Gläser zunächst pulverisiert. Die Elementarzusammensetzung dieser Pulvern wurde spektroskopisch mittels ICP-OES (Inductive Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry) bestimmt. Die Durchführung der chemischen Analyse fand am Forschungszentrum Jülich (FZJ) in der Zentralabteilung für chemische Analysen (ZCH) statt. Hierbei werden die in Lösung gebrachten Pulver in der verwendeten Atomemissionspektroskopie angeregt. Anschließend wird aus der emittierten charakteristischen Lichtstrahlung im Spektrometer (optical emission spectroscopy, OES) quantitativ die Zusammensetzung ermittelt; der zu erwartende Messfehler beträgt $\pm 3\%$. Die ermittelten Glaszusammensetzungen (Ist-Werte) entsprechen im Rahmen der analytischen Unsicherheit den angeforderten Zusammensetzungen und sind im Abschnitt 4-2, Tabelle 4-2, 4-3 und 4-4 aufgelistet.

Korngrößenbestimmung

Die Korngrößenanalyse wurde mit dem Prinzip der Fraunhofer-Lichtstreuung an Partikeln (low angle laser scattering, LALLS) mit einem Laser Sizer (Fritsch, Analysette 22) untersucht. Alle verwendeten Proben wurden im FZJ am ZCH gemessen.

Erhitzungsmikroskopie

Zur schnellen Viskositätsermittlung und vor allem zur Ermittlung der Fügetemperaturbereiche wurden die Proben mittels Erhitzungsmikroskopie untersucht. Dafür wurden die charakteristischen Fixpunkte der Glasprobe bestimmt. Nach dem von Scholze [Sch 1977] vorgeschlagenen Verfahren entspricht der ersten Temperatur, bei welchem die Probe zu schrumpfen beginnt, einem Viskositätsniveau von $10^{9,1}$ dPa·s, während bei der Temperatur mit der maximalen Schrumpfung, bei der sich die Kanten der Proben zu Runden beginnen, einem Viskositätsniveau von $10^{7,8}$ dPa·s zugeordnet wird. Die sogenannte Softeningtemperatur, im Rahmen dieser Arbeit auch als Beginn des Fügetemperaturbereiches definiert, ist die Temperatur, bei der die Probe vollständig gerundet ist; dieser Temperatur wird ein Viskositätsniveau von $10^{6,3}$ dPa·s zugeordnet. Dagegen entspricht der Halbkugelpunkt, im Rahmen dieser Arbeit das Ende des Fügetemperaturbereiches, entsprechend einem Viskositätsniveau von $10^{4,1}$ dPa·s. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur beginnt die Glasprobe zu fließen, dies entspricht einem Viskositätsniveau kleiner $10^{3,4}$ dPa·s. Dieses Viskositätsniveau wird als Fließpunkt definiert. Weitere Angaben zur schnellen Viskositätsermittlung mit der Erhitzungsmikroskopie sind der Literatur [NIE 1997], [Pas 2001] und [Sch 1962] zu entnehmen.

Für die Messung wurden alle Probe bei einer definierten Aufheizrate von 5 K/min bis auf ihre Fließverhalten untersucht; Abbildung 4-8 zeigt am Beispiel einer Messung die Ermittlung der dargestellten charakteristischen Fixpunkte.

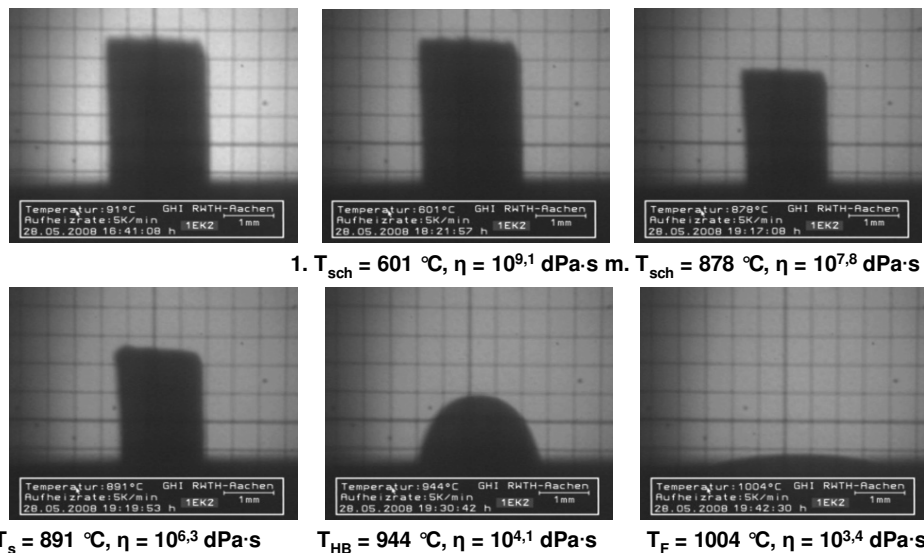


Abb. 4-8. Charakteristische Fixpunkte einer Probe an die Erhitzungsmikroskopie.

Viskosimetrie

Die Viskositätskurve einer Glasprobe lässt sich mit der Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) Gleichung beschreiben (Gl. 4-4). Hierbei kann mithilfe der ermittelten unbekannten Parameter A, B und T_0 die Viskositätskurve dargestellt werden. Je nach Viskositätsniveau wird eine Glasprobe mit unterschiedlichen viskosimetrischen Verfahren untersucht. Im Allgemeinen stehen z.B. das Fadenziehviskosimeter, welches ein Viskositätsniveau zwischen 10^6 - 10^9 dPa·s bei Temperaturen zwischen 800-400 °C beschreibt. Im Viskositätsbereich, zwischen 10^9 - 10^{15} dPa·s, arbeitet das Balkenbiegeviskosimeter. Mittels eines Rotationsviskosimeter wird dagegen je nach Zusammensetzung bei Temperatur zwischen 1600-800 °C das Viskositätsniveau zwischen 10 - 10^4 dPa·s (in der Schmelzbereich) vermessen. Die Viskosität von 10^{13} dPa·s bei einer Glasprobe kann der Transformationstemperatur aus den Dilatometer-Messungen entnommen werden. Diese Temperatur entspricht dem Schnittpunkt der Tangente im Wendepunkt der Ausdehnungskurve mit dem nahezu linearen Ausdehnungsverlauf unterhalb der Transformationstemperatur (siehe Abbildung 4-5). Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten und dargestellten Viskositätskurven wurden mit dem Rotations- bzw. Balkenbiegeviskosimeter und mithilfe der aus den gewonnenen Werten berechneten VFT-Gleichung ermittelt.

Gl. 4-4.
$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0}$$

Mischen der Rohstoffe und der Glaskeramik-Kompositbildung

Entscheidend für die Qualität der Schmelze und der Glaskeramik-Kompositbildung ist die vorangehende intensive Vermischung der Rohstoffe. Es muss eine homogene Rohstoffmischung entstehen. Bei der Herstellung der Glasmatrizen wurden zunächst alle Rohstoffe in einer Tüte eingewogen und anschließend solange durchmischt, dass die Mischung augenscheinlich homogen erschien. Um ein homogenes Glas herzustellen, wurden auch beim Schmelzprozess in Induktionsofen die Glasschmelze während ca. 3 h mehrmals abgegossen und im Platintiegel erneut erschmolzen. Im Gegensatz zur Glasmatrizenherstellung im Carbolyt-Ofen wurden die zuvor homogenisierten Rohstoffe ca. 6 h lang im Ofen auf ihrer Schmelztemperatur gehalten. Auch durch dieses Verfahren erhofft man sich eine gute Homogenisierung der Probe. Für die Entwicklung des neuen Konzepts zur Steuerung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten hängt der Erfolg maßgeblich von der labortechnischen Arbeitsweise ab, und hier vor allem davon, wie gut das Glaskeramik-Komposit bestehend aus der Glasmatrix und dem kristallinen Füllstoff homogenisiert wurde. Als besonders hilfreich hat sich hier die Durchmischung und

Feinstvermahlung mit einer achatausgekleideten Kugelmühle der FA. Retsch (Modell MM200) erwiesen. Hierbei wird im Labormaßstab nur geringe Menge von ca. 2,5 g gut vermischt und noch zusätzlich bis in den µm-Bereich vermahlen.

4.2. Thermochemische Berechnung konstitutioneller Glaszusammensetzungen

Beim Betrieb einer SOFC werden hohe Betriebstemperaturen und extreme atmosphärische Bedingungen erreicht. Aus diesem Grund muss das hier eingesetzte Fügmaterial eine hohe chemische Stabilität und eine lange Auslagerungszeit erfüllen (siehe Kapitel 2, Abschnitt 2.1.3). Diese Anforderungen werden von einem Glaslot am Besten erreicht, wenn es nach dem eigentlichen Fügeprozess in einen stabilen thermodynamischen Zustand übergeht. Somit hat es sich als sinnvoll erwiesen, eine thermochemische Berechnung der konstitutionellen Glaszusammensetzungen vorzunehmen [Con 2004], in welcher die konstitutionellen Zusammensetzungen der kristallinen Referenzzustände zum Ausdruck kommen. Bei der Generierung der konstitutionellen Glaszusammensetzung lässt sich durch Variation der Oxide aus einem vorgegebenen Koexistenz-Bereich die konstitutionelle Glaszusammensetzungen leicht berechnen. Bei der Berechnung auftretende negative Werte in der konstitutionellen Zusammensetzung bedeutet, dass sich die berechnete Zusammensetzung nicht mehr in dem vorgegebenen Koexistenz-Bereich befindet. Gleichungen 4-5 zeigt am Beispiel eines ternären Lotbasis-Systems die Vorgehensweise.

Zur Lösung der höherwertigen Gleichungssysteme wird mit Hilfe der Matrizenrechnungen die Generierung der Glasmatrix durchgeführt und auch ihre konstitutionelle Zusammensetzung berechnet.

$$\begin{array}{c} \text{BS} \quad \text{B}_2\text{S}_3 \quad \text{B}_2\text{MS}_2 \end{array}$$

$$\begin{bmatrix} X_B \\ X_M \\ X_S \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 2 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 3 & 2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} X(\text{BS}) \\ X(\text{B}_2\text{S}_3) \\ X(\text{B}_2\text{MS}_2) \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} \text{BS} \\ \text{B}_2\text{S}_3 \\ \text{B}_2\text{MS}_2 \end{bmatrix} = \mathbf{M}^{-1} \begin{bmatrix} X_B \\ X_M \\ X_S \end{bmatrix}$$

Gl. 4-5. Generierung einer Glasmatrix durch Matrizenrechnung am Beispiel des ternären Lotbasis-Systems BMS.

Hier stehen X_i (mit $i = B, M$ und S) für die entsprechende molare Masse und $X(xy)$ (mit $xy = BS, B_2S_3$ und B_2MS_2) für die entsprechende generierte Ergebnisse der konstitutionellen Zusammensetzungen.

Der nächstliegende Ansatz bei der Generierung einer Glasmatrix für die Glaslotentwicklung ist der eutektische Punkt, soweit vorhanden ist, bzw. der Punkt mit der niedrigsten Liquidustemperatur in einem ausgewählten Koexistenz-Bereich. Dann kann man von dem eutektischen Punkt ausgehen und variiert die einzelnen Oxide, X_i , solange bis der Koexistenz-Bereich, mit positivem Vorzeichen ausgezeichnet, bestehen bleibt. Tabelle 4-2, 4-3 und 4-4 zeigen alle generierten Glaszusammensetzungen in den ausgewählten Koexistenz-Bereichen verschiedener Lotbasis-Systeme mit ihrer IST-Zusammensetzung aus der chemischen Analyse.

Tab. 4-2. Glaszusammensetzungen und Koexistenz-Bereich $BS-B_2S_3-B_2MS_2$ (1) des ternären Lotbasis-Systems BMS (siehe Abb. 4-1a und Abb. 4-3a).

Phasen	Zusammensetzungen in Ma.-%		
	BaO	MgO	SiO ₂
MS	0	40.15	59.85
BS ₂	47.90	0	52.10
BS	71.85	0	28.15
B ₂ S ₃ = 1b	62.98	0	37.02
B ₃ S ₅	60.49	0	39.51
B ₅ S ₈	61.46	0	38.54
BMS	60.44	15.89	23.68
BMS ₃	41.01	10.78	48.21
BM ₂ S ₂	43.3	22.77	33.93
B ₂ MS ₂ = 1a	65.65	8.63	25.72
B ₃ MS ₂	74.14	6.50	19.36

Tab. 4-3. Glaszusammensetzungen der Koexistenz-Bereiche $BS-B_2S_3-BB'(2)$, $BS-B_2S_3-BB'-B_2MS_2$ (3) des quaternären Lotbasis-Systems BB'MS (siehe Abb. 4-3a).

Name	Ber. Zusammensetzung in Ma.-%				Exp. Zusammensetzungen in Ma.-%			
	BaO	MgO	SiO ₂	B ₂ O ₃	BaO	MgO	SiO ₂	B ₂ O ₃
2a	67.43	0	14.04	18.53	66.66	0.00	14.91	17.74
3a	66.76	1.00	13.90	18.35	65.99	0.91	14.91	17.42
2b	67.14	0	22.81	10.05	65.76	0.00	23.75	9.82
3b	65.79	2.00	22.35	9.85	64.53	1.69	23.53	9.37
2c	65.9	0	29.13	4.97	64.98	0.00	30.38	4.38
3c	64.58	2.00	28.55	4.87	63.08	1.74	29.09	4.60

Tab. 4-4. Glaszusammensetzungen der Koexistenz-Bereiche BS-B₃B'-BB'(2), BS-B₃B'-BB'-CB₂B' (5) des quaternären Lotbasis-Systems BB'CS (siehe Abb. 4-3b).

Name	Ber. Zusammensetzung in Ma.-%				Exp. Zusammensetzungen in Ma.-%			
	BaO	CaO	SiO ₂	B ₂ O ₃	BaO	CaO	SiO ₂	B ₂ O ₃
4b	74.26	0	8.08	17.66	73.02	0.00	7.74	17.23
5b	70.53	5.01	7.68	16.78	69.22	5.33	7.83	16.61
4a	76.76	0	4.05	19.19	75.70	0.00	4.21	19.09
5a	70.55	8.09	3.72	17.64	66.43	9.35	4.43	17.84

4.3. Experimentelle Durchführung

4.3.1. Probenherstellung

In dieser Arbeit erfolgte die Herstellung der Matrixgläser nach zwei Verfahren. Zum einen wurden alle Zusammensetzungen mit Liquidustemperaturen unterhalb von 1200 °C in einem Induktionsofen aufgeschmolzen. Dabei wurden ca. 250 g stöchiometrisch eingewogene Rohstoffe aus der zuvor generierte Glasmatrix (siehe Tabelle 4-2; 4-3 und 4-4 oben) in einen Platintiegel in einem induktiv beheizten Ofen mit Rührfunktion eingegeben und ca. 3 h bei Temperaturen bis 1400 °C gehalten und erschmolzen. Anschließend wurde die Glasschmelze in Eiswasser versprüht und somit abgeschreckt. Das derart gefritzte amorph erstarrte Glas wurde danach mit Aceton gewaschen und anschließend bei ca. 70 °C getrocknet.

Zum anderen wurden von den Glaszusammensetzungen mit Liquidustemperaturen oberhalb von 1200 °C ca. 200 g ebenfalls in einen Platintiegel eingewogen und bei Temperaturen von ca. 1600 °C 6 h lang in einem Carbolyte-Ofen erschmolzen. Auch hier erfolgte die Abschreckung der Glasschmelze durch direktes Abgießen in ein Eiswassergemisch. Die Aufarbeitung erfolgte wie zuvor, zunächst waschen mit Aceton und anschließendem Trocknen im Trockenschrank bei ca. 70 °C.

Kristalliner Füllstoff

Entscheidend für die Wahl des kristallinen Füllstoffs ist hier der nachgewiesene hohe Wert des thermischen Ausdehnungskoeffizients aus der Literatur [Wei 2003].

Die Herstellung des in dieser Arbeit verwendeten kristallinen Füllstoffes, Bariummetasilicat (BS), erwies sich aufgrund der hohen Liquidustemperatur von 1640 °C, als schwierig und wurde durch die zur Verfügung stehende Ofenkapazität eingeschränkt. Es wurden ca. 250 g des stöchiometrisch eingewogenen Füllstoffs, Bariumcarbonat und Seesand, in ein vorgeformtes Platin-Rhodiumblech eingebracht und in einem Naberthermofen bei ca. 1700 °C, 6 h erschmolzen.

Der Kristallisationsvorgang erfolgte unmittelbar nach dem Schmelzprozess, indem die Schmelze langsam, 2 K/min, auf die Kristallisationstemperatur von 950 °C abgekühlt und während 100 h durchkristallisiert wurde. Nach dem Kristallisationsvorgang wurde der so gewonnene kristalline Füllstoff weiterhin mit 2 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dieser Vorgehensweise erhielt man einen vollständigen durchkristallisierte Füllstoff. Dies wird belegt durch XRD-Analyse, siehe Abbildung 8-2g auf Seite 115 im Anhang. Abbildung 4-9 zeigt das Temperatur-Zeit-Diagramm des synthetisierten kristallinen Füllstoffs.

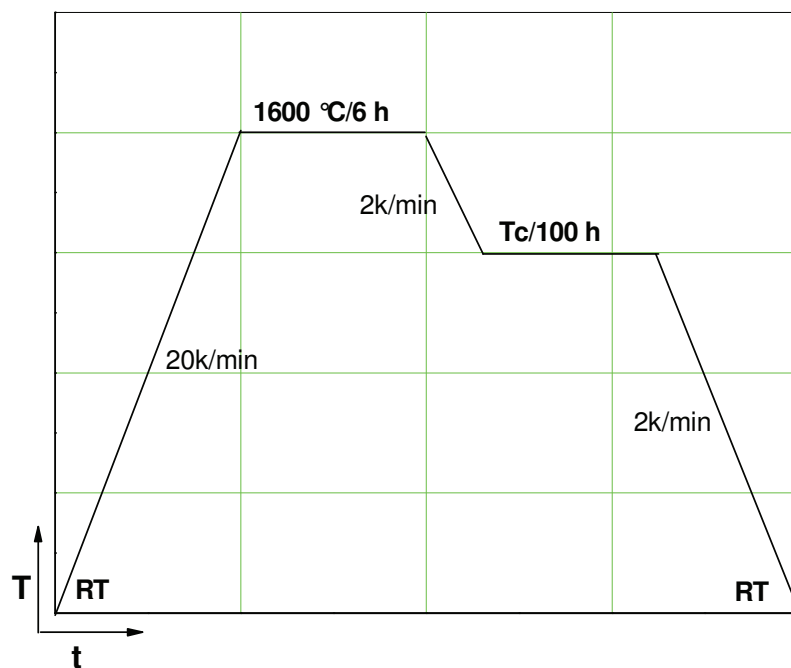


Abb. 4-9. Temperatur-Zeit-Diagramm $T(t)$ synthetisierten kristallinen Füllstoffs (BS-Phase).

4.3.2. Messung des Ausdehnungskoeffizients- und Kristallisationsverhaltens

Für die Messung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten wurden alle untersuchten Glasprobe nach ihrer Aufarbeitung mit Ausnahmen der Proben mit den Bezeichnungen 2a und 3a in einem Achatbecher (100 % SiO_2) pulverförmig aufgemahlen; bei allen derart gemahlenen Glasproben wurde eine Körngroße von $< 36\text{ }\mu\text{m}$ erreicht.

Messung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von den hergestellten Glaszusammensetzungen und ihres kristallisierten Zustandes

2,5 g des wie oben beschrieben aufbereiteten Glaspulvers wurden zur Erhöhung ihrer Pressfähigkeit mit 3 Tropfen eines Binders (Glycerin) versetzt und anschließend zu einem 5 x 5 x 30 mm großen Pressling bei ca. 20 bar verpresst. Die derart behandelten Presslinge werden im Anschluss, entsprechend der Abbildung 4-10, 4-11 thermisch behandelt. Diese grafischen Darstellungen zeigen die thermische Behandlung (Temperatur-Zeit-Diagramme) sowohl der Glassinterproben als auch der kristallisierten Probe. Alle Proben wurden mit 2 K/min auf 400 °C aufgeheizt und dann 30 min lang gehalten, in diesem Stadium soll der organische Binder entweichen. Beim Sinterprozess wurde die Probe langsam mit 2 K/min kurz oberhalb der jeweiligen Transformationstemperatur ca. 1-2 h gehalten und anschließend langsam mit 2 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt, sodass es zu keinerlei Kristallisation der Glasprobe kommen kann. Während dieses Prozesses sollen sich alleine die Leerstellen oder Hohlräume zwischen den Körnern schließen.

Zur Kristallisation wurden die Proben direkt nach Entweichen des Binders auf die jeweilige Kristallisationstemperatur gebracht und ca. 100 h gehalten; anschließend wurden sie langsam mit 2 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt (siehe Abb. 4-11).

Für die Messung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten wurden alle Glasprobe nach ihrer Aufarbeitung mit Ausnahmen von 2a und 3a mit einem Achatbecher (100 % SiO₂) pulverförmig gemahlen. Alle gemahlenen Glasproben hatten eine Korngröße < 36 µm.

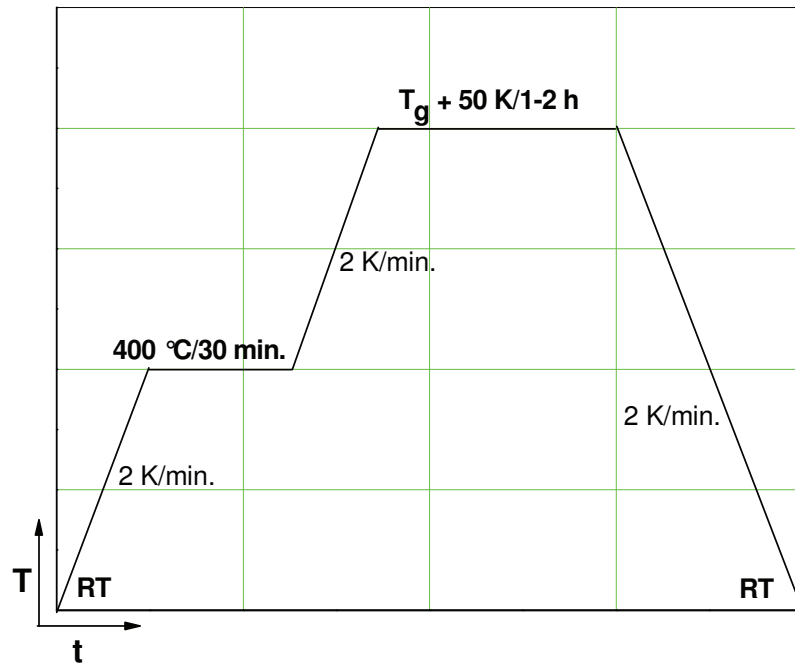


Abb. 4-10. T(t)- Diagramm Glassinterprobe.

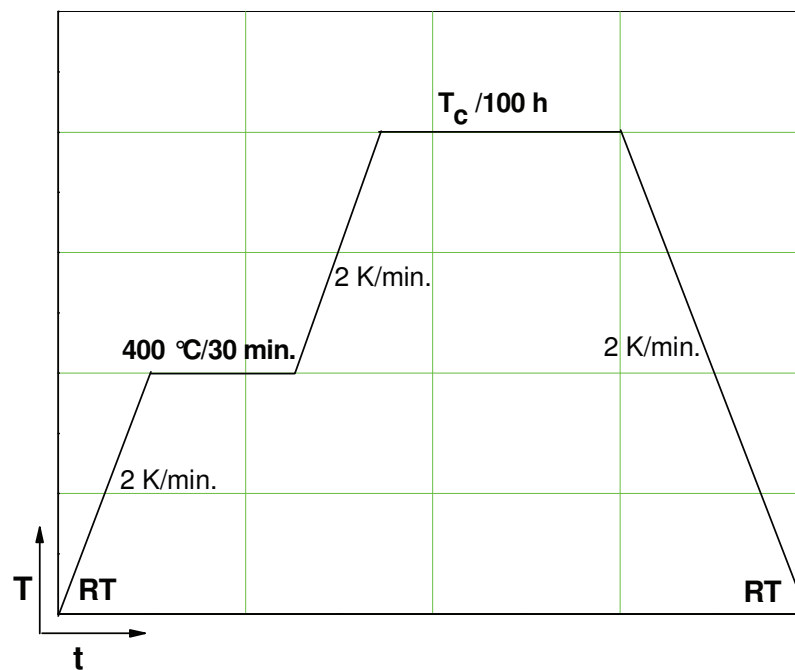


Abb. 4-11. T(t)-Diagramm kristallisierte Probe .

Für die Messungen im Dilatometer wurden alle gepressten und wie oben beschrieben thermisch behandelten Proben auf 25 mm Länge mit einem maximalen Durchmesser von 5 mm, in Zylinder- oder Barrenform, präpariert. Die Messungen an den präparierten Proben wurden mit einem Dilatometer der Firma Linseis durchgeführt. Die Datenerfassung erfolgte mit der gerätespezifischen Software und die weitere Auswertung erfolgte mit dem Programm Origin. Alle Messungen wurden an Luft von Raumtemperatur mit einer Aufheizrate von 3 K/min bis 960 °C bzw. 1060 °C durchgeführt. Zur leichten Auswertung wurde der Ausdehnungskoeffizient (bezogen auf 200 °C) aus der gemessenen absoluten Längenänderung Δl errechnet (siehe Gleichung 4-1).

Messung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Glaskeramik-Komposite und ihrer kristallinen Zustände

Bei der Messung der Glaskeramik-Komposit-Werkstoffe wurde der kristalline Füllstoff in die Glasmatrix eingebracht, die Massenverhältnisse wurden zwischen 25 und 75 Ma.-% variiert. In Tabelle 4-5 sind alle in dieser Arbeit untersuchten Glaskeramik-Komposit-Mischungen aufgelistet. In einer kleinen Mühle (Retsch MM200) wurden 2,5 g in entsprechendem Massenverhältnis homogenisiert und wie oben beschrieben thermisch weiterbehandelt. Die Messung und die Auswertung erfolgten identisch wie oben beschrieben.

Tab. 4-5. Verwendete Glaskeramik-Komposite; 1a = Glasmatrix und 1ax = Glaskeramik-Komposit = Glasmatrix 1a + x Ma.-% an BS. X direkt proportional zu 1 für 25 Ma.-%, 2 für 50 Ma.-% und 3 für 75 Ma.-% an Füllstoffkomponent BS.

Glasmatrizen	BS Füllstoff in Ma.-%		
	25	50	75
Glaskeramik-Kompositen			
1a	1a1	1a2	1a3
1b	1b1	1b2	1b3
2a	2a1	2a2	2a3
2b	2b1	2b2	2b3
2c	2c1	2c2	2c3
3a	3a1	3a2	3a3
3b	3b1	3b2	3b3
3c	3c1	3c2	3c3
4a	4a1	4a2	4a3
4b	4b1	4b2	4b3
5a	5a1	5a2	5a3
5b	5b1	5b2	5b3

Messung des Kristallisationsverhaltens

Alle untersuchten Glaslote wurden in der DSC an Luft in einem Platintiegel mit einer Aufheizrate von 15 K/min bis auf eine Temperatur von 1200 °C aufgeheizt. Bei Variation der Heiz- und Abkühlraten, lassen sich anhand der Verschiebung des Peaks auch Informationen über die Kinetik des Kristallisationsvorganges gewinnen. Aber auch die Differenz zwischen Kristallisationstemperatur und Transformations-temperatur eines Glases kann Aufschluss über die Kinetik der auftretenden Kristallisation geben; somit lässt sich die Kristallisationskinetik leicht darstellen. Einer kleinen Differenz entspricht hierbei eine schnelle Kristallisation des Glases und umgekehrt. Anhand des bekannten Mechanismus, siehe Abbildung 4-12 [Sal 1982], zwischen Keimbildungs- und Kristallisationsgeschwindigkeit wird die Bedeutung der Keimbildung auf die Kristallisationskinetik eines Glases verdeutlicht und lässt die vereinfachte Darstellung der Kristallisationskinetik in Abhängigkeit von der Differenz zwischen T_g und T_c zu. Die eigentliche Kristallisation beginnt erst nach Überschreiten der maximalen Keimbildungsgeschwindigkeit und erreicht ihr Maximum erst bei verringerter Keimbildungsgeschwindigkeit.

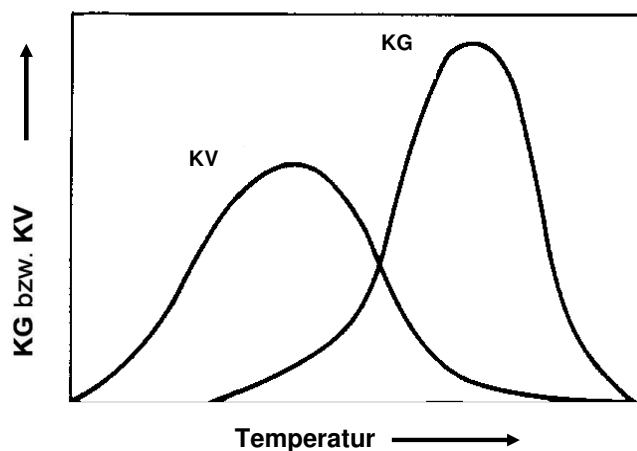


Abb. 4-12. Kurve mit der Kristallisations- und Keimbildungsgeschwindigkeit [Sal 1982].

Eine hervorragende Möglichkeit zur Abschätzung des für die Kristallisation kritischen Temperaturbereich und der Kristallisationsgeschwindigkeit v_{KG} (relativ zum Maximalwert $v_{KG,max}$) eines Glases ist die in Abbildung 4-13 dargestellte Kurve der kritischen Kristallisationstemperatur bei Kenntnis des temperaturabhängigen Viskositätsverlaufes. Hierbei lässt sich die Kristallisationsgeschwindigkeit v_{KG} (relativ

zum Maximalwert $v_{KG,max}$) abschätzen; hiermit lässt sich der für die Kristallisation kritische Temperaturbereiches anhand der Liquidustemperatur und der Viskositäts-Temperatur-Funktion (VFT) beschreiben (siehe unten V_{KG} Gleichung 4-6). Somit lässt sich feststellen, wo und bei welcher Temperatur das Glas seine maximale Kristallisationstemperatur erreicht.

Gl. 4-6.
$$v_{KG} \propto \frac{1}{\eta} \left(1 - \frac{T}{T_{liq}}\right)$$

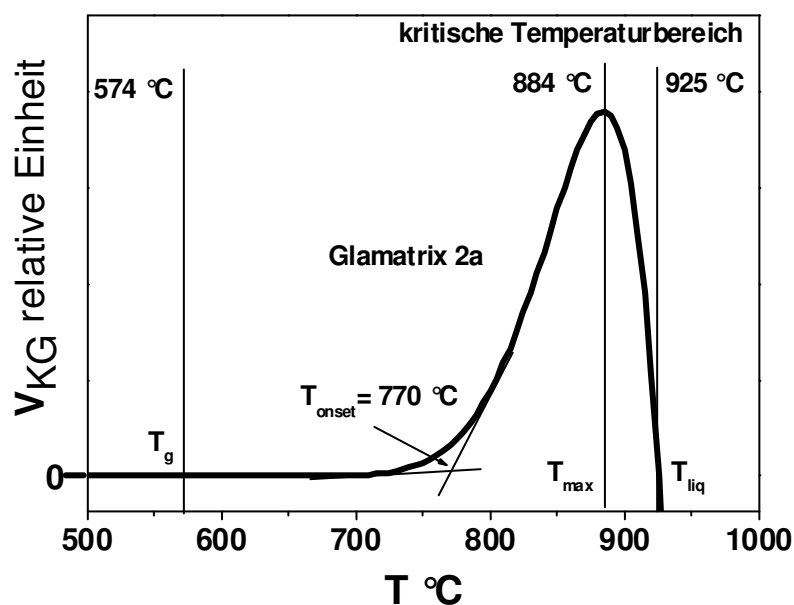


Abb. 4-13. Rasche Abschätzung des für die Kristallisation kritischen Temperaturbereiches anhand der Liquidustemperatur und der Viskositäts-Temperatur-Funktion; Beispiel: Glasmatrix 2a. Nach Gleichung 4-6 berechneter Kurve.

4.3.3. Messung der Viskositäten

Rotationsviskosimeter

Für die Viskositätsmessung im höheren Temperaturbereich wird ein im GHI selbst erbautes Rotationsviskosimeter verwendet. Dieses Rotationsviskosimeter erlaubt Messungen in Anlehnung an die DIN-Norm (DIN EN ISO 3104). Hierbei werden ca. 125 g (entsprechend ca. 50ml) an Glasprobe in einem Platin/Rhodium-Tiegel

(Ø36 x 60 mm) mit Rührer (Ø10 x 20 mm) hineingefüllt. Die Messungen beginnen nach Aufheizen des Viskosimeters und Einstellung des thermischen Gleichgewichtes. Anschließend wird in der Glasschmelze bei verschiedenen Drehzahlen mit dem Rührer gerührt. Das beim Rühren benötigte Drehmoment wird mit Hilfe von drehmomentproportionalen Spannungswerten eines Messwertaufnehmers gemessen und mit einer Abtastrate von 1 s auf einem Rechner abgespeichert. In der weiteren Bearbeitung wird nun in den Bereichen gleicher Drehzahl aus den konstanten drehmomentäquivalenten Spannungswerten ein Mittelwert gebildet und mittels einer Ausgleichsgerade eine Nullpunktkorrektur durchgeführt. Mit dem korrigierten Wert wurden die direkt gemessenen Drehmomentäquivalente korrigiert und somit lässt sich die dynamische Viskosität nach der Gleichung 4-7 berechnen,

$$\text{Gl. 4-7.} \quad \eta = \frac{k \cdot S}{n} ,$$

hier entspricht k einem vorab aus den geometrischen Abmessungen bestimmten Gerätefaktor, S dem um den Nullpunkt korrigierten Messwert (mV), entsprechend dem Drehmoment am Drehkörper, und n der Drehzahl des Drehkörpers. Die so erlangten Viskositätswerte wurden bei entsprechender Temperatur angegeben. Somit lassen sich die Parameter der VFT-Gleichung bestimmen.

Balkenbiegeviskosimeter

Für die Balkenbiegeviskosimetrie-Messung wurden aus den erschmolzenen Glasproben stabförmige Proben mit den Abmessungen 5 x 5 x 50 mm präpariert. Die präparierten Probestäbe wurden auf eine Zweipunkt-Auflage positioniert. Anschließend wird ein dem Messbereich entsprechendes Belastungsgewicht aufgelegt und die Messung bei zuvor programmierter gleichmäßig steigender Temperatur gestartet. Während der Messung nimmt der Computer zeitdiskret die absolute Durchbiegung und die Temperatur der Probe auf. Mit der Gleichung 4-8 wurde anschließend die Viskosität berechnet.

$$\text{Gl. 4-8.} \quad \eta = \frac{681 \cdot l s^3 \cdot \Delta t \cdot m}{l c \cdot \Delta f}$$

In dieser Formel stellt η die Viskosität, $\Delta f / \Delta t$ die Absenkgeschwindigkeit, $l c$ das Flächenträgheitsmoment 2. Ordnung, die Belastungsmasse m und $l s$ schließlich die Stützweite der Balkenbiegevorrichtung dar.

Die Messung der Viskosität von Glasmatrizen erfolgte mit Hilfe gängiger Untersuchungsmethoden. Aus den derart gewonnenen Messwerten lässt sich die Viskosität-Temperatur-Funktion (VFT-Gleichung) darstellen.

Neben anderen Methoden, die sich eignen, einen schnellen Überblick über das viskose Verhalten von Glasloten zu verschaffen, ist eine direkte Beobachtung in einem Erhitzungsmikroskopie eine sehr praktikable Methode zur Quantifizierung der konkurrierenden Mechanismen. Analog zu dem oben dargestellten additiven Verfahren zur Einstellung eines gewünschten Ausdehnungskoeffizienten durch Zumischen einer chemisch festen Phase (Abschnitt 3.2) lässt sich das Fließverhalten eines Lotes durch Zumischen einer niedrig schmelzenden, niedrigviskosen Phase manipulieren, die ebenfalls Wünschenswerterweise mit dem Rest des Systems chemisch nur wenig reagiert. Mittels dieser Methode lässt sich das Konzept zur Steuerung des Fließverhaltens relativ einfach darstellen. Die ermittelten Fixpunkte wurden im Abschnitt 4.1.3 Abbildung 4-8 dargestellt.

Parallel zu den gängigen, aber recht aufwendigen experimentellen Methoden zur Viskositätsbestimmung wurde mittels der Software SCIGLASS® die Viskosität modelliert. Dabei basiert die Modellierung auf der statistischen Auswertung vorhandener experimenteller Daten.

Eine weitere Möglichkeit zur Ermittlung der Viskositätskurve eines Glaskeramik-Komposites ist in dem Zusammenhang in Gleichung 4-9 angegeben, dies lässt sich im Speziellen auch auf disperse Systeme (Glas + zugemischter Feststoff) anwenden, wenn man eine effektive Viskosität η_{sealant} anstelle der des Glases η_{fluid} einsetzt [KRi 1963].

$$\text{Gl. 4-9.} \quad \eta_{\text{sealant}} = \eta_{\text{fluid}} \cdot \left(1 - \frac{\varphi_{\text{solid}}(\xi)}{\varphi_{\text{max}}} \right)^{-2.5}$$

Dabei ist φ_{solid} die Volumenfraktion einer dispersen Phase, die bei einem kristallisierenden Lot vom Umwandlungsgrad ξ abhängt; φ_{max} entspricht der Volumenfraktion einer dichten Packung der dispersen Phase (ca. 64 %), bei der das System starr wird.

4.4. Füge- und Auslagerungsverhalten

Das Verhalten einer gefügten und ausgelagerten Probe ist nicht nur abhängig von den ausgebildeten Reaktionsschichten an der Grenzfläche zwischen Lot und Substrat sondern auch von den dabei herrschenden Betriebsbedingungen in einer Brennstoffzelle. In der Praxis ist eine unerwünschte Reaktion, die entweder die

Korrosionsbeständigkeit des Stacks reduziert oder die Beschleunigung der Alterung verursacht, fast unvermeidlich. In diesem Zusammenhang wird versucht, mithilfe von thermochemischen Betrachtungsweisen eine Abschätzung der möglicherweise auftretenden schädigenden Fügereaktionen unter Betriebsbedingungen zu beschreiben. Es geht im Wesentlichen um die Betrachtung thermochemischer Oxidations- und Säure-Base-Reaktionen. Dazu wird ein sogenanntes Ellingham- bzw. Pourbaix-Stabilitätsdiagramm eingesetzt, welches einerseits die Darstellung der freien Enthalpien von Redox-Reaktionen mit Sauerstoffumsatz als Funktion der Temperatur darstellt, und andererseits die thermochemische Aktivität eines Oxides RO als Funktion der Temperatur und des Sauerstoffpartialdruckes darstellt (siehe Abb. 8-4a-c im Anhang).

Die im Rahmen dieser Arbeit charakterisierten Proben wurden bei den jeweiligen zu fügenden Temperaturen 1 h, 5 h bzw. 10 h ausgelagert. Nach der Auslagerung wurde die Probe im REM untersucht. Dabei sollte entstandene Reaktionsschichten untersucht werden.

Dichtigkeitstest (Heliumtest)

Eine wichtige und praktische Notwendigkeit der Glaslotverbindungen ist ihre Gasdichtigkeit. Um diese zu überprüfen, wurde das Helium-Lecktest-Verfahren eingesetzt. Dazu wurde die Glaslotpaste, wie in Abbildung 4-7 auf Seite 66 dargestellt, in einer geschlossenen Kontur aufgetragen. Die dargestellte Gegenplatte wird mit einer mittigen Bohrung zum Anschluss eines handelsüblichen Heliums-Leckdetektors versehen. Vier seitliche Laschen sollten ein Verschieben der Platten gegeneinander verhindern.

Die Bestimmung der Gasdichtigkeit der mit Glaslot gefügten Sandwichprobe wurde nach dem lokalen Vakuumverfahren mit Prüfgasstrom in das Prüfobjekt durchgeführt. Dazu wird die Probe an den Leckdetektor angeschlossen und evakuiert. Dann wird die äußere Oberfläche der Probe und damit in den Leckdetektor eindringendes Prüfgas mit einem Massenspektrometer detektiert. Als Prüfgas wird üblicherweise Helium verwendet; dieses Gas eignet sich besonders zur Dichtigkeitsprüfung aufgrund seines geringen Molekulargewichtes und seines Edelgascharakters, welches zu einer hohen Diffusionsgeschwindigkeit durch ein Leck führt. Gängige Alternativen sind Wasserstoff und Argon, wobei bei der Verwendung von Wasserstoff zusätzlich der Explosionsgefahr Rechnung getragen werden muss.

4.5. Fehlerbetrachtung

Bei der quantitativen Auswertung der Messergebnisse muss stets berücksichtigt werden, dass die Zuverlässigkeit der Messwerte durch mehrere Faktoren eingeschränkt werden kann. Mögliche Fehlerquellen sind neben einer Ungenauigkeit bei der Einwaage, eine schlechte Homogenisierung der Glaskeramik-Komposit-Mischungen. Diese führen bei der Auswertung des Ausdehnungskoeffizients und der schnellen Viskositätsmessungen zur Ungenauigkeit in den gewonnenen Messergebnissen.

Die hier durchgeführten Dilatometer-Messungen zeigen bei niedriger Temperatur ein Artefakt, welches aufgrund der Differenz zwischen angezeigter Temperatur und Probentemperatur im Intervall 20 – 200 °C entsteht. Der Verlauf der Dilatometerkurve ist in diesem Bereich unbrauchbar. Das Problem lässt sich aber umgehen, wenn man bei der Auswertung des technischen Ausdehnungskoeffizienten die Anfangstemperatur auf 200 °C festlegt.

Eine weitere mögliche Fehlerquelle bei der Dilatometermessung ist eine starke Abweichung der zu messenden Probestäbchen von der Referenzlänge (l_0 25 mm). Die Längenabweichung sollte nicht ± 0.5 mm überschreiten.

Bei der Auswertung der Viskositätsmessung werden durch die Linearisierung der ermittelten Daten die Messfehler minimiert.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Untersuchung des Kristallisationsverhaltens

5.1.1. Untersuchung des Kristallisationsverhaltens von Glasmatrizen aus ternären Systemen

Lotbasis-System BaO-MgO-SiO₂

Das Lotbasis-System BaO-MgO-SiO₂ (BMS) wurde bis zum heutigen Zeitpunkt auf ihre Eignung als Fügmaterial für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle kaum untersucht (siehe Kapitel 1). Aus diesem Anlass wurde zu Beginn der Untersuchung zum Kristallisationsverhalten dieses Lotbasis-Systems ein Screening-Versuch durchgeführt, um dabei den glasbildenden Zustandsbereich zu ermitteln. Abbildung 5-1 zeigt eine Erweiterung der glasbildenden Region des Lotbasis-Systems BMS im Vergleich zur Literatur [Arg 1965]. Hierbei werden die synthetisierten amorphen Zusammensetzungen und Phasen sowie die teilkristallinen und kristallinen Bereiche dargestellt. Ein in grün gekennzeichnete Zusammensetzung stellt die amorphe synthetisierte Zusammensetzungen und amorphe synthetisierte Phasen dar. Die teilkristallinen und kristallinen synthetisierten Phasen sind mit blau gekennzeichnet. Zusätzlich wurden mit roter Farbe diejenigen Zusammensetzungen gekennzeichnet, welche mit dem in Kapitel 4, Abschnitt 4.3.1 beschriebenen Herstellungsprozess nicht synthetisierbar sind.

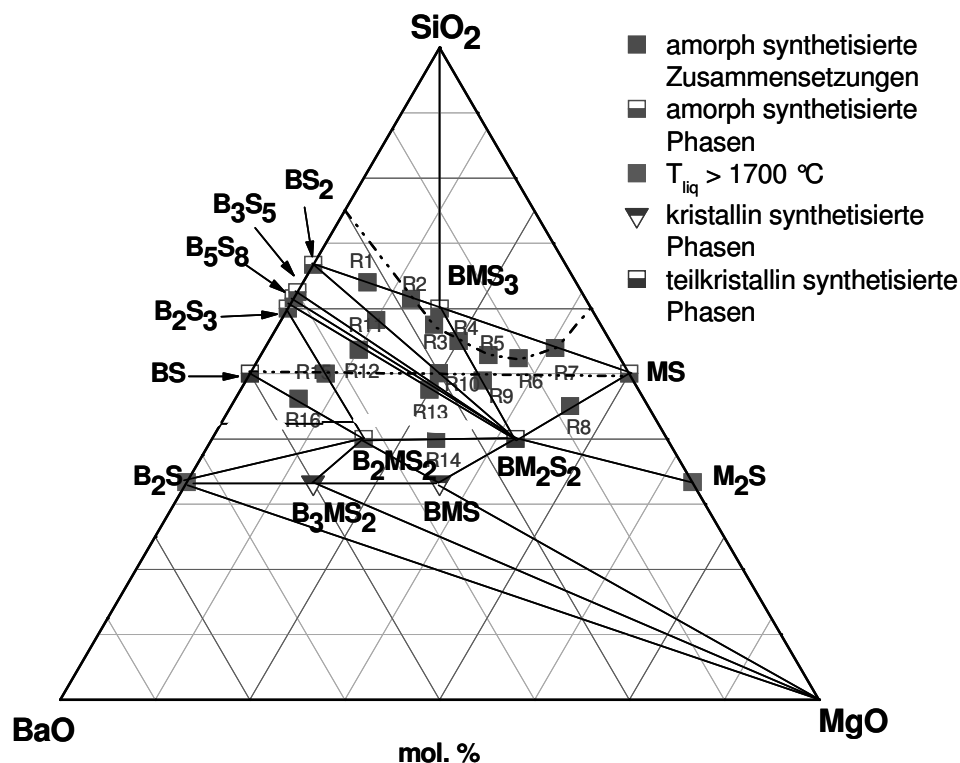


Abb. 5-1. Untersuchte ternäres Lotbasis-Systems BaO-MgO-SiO₂ (BMS).

Abbildung 5-2 zeigt die gemessenen DSC-Kurven von den binären synthetisierten amorph erstarrten Bariumsiliat-Phasen (BaO-SiO₂). Beim Vergleich der charakteristischen Temperaturen fällt auf, dass eine leichte Abnahme der T_g bei BaO-reicheren amorph erstarrten Phasen ersichtlich ist. Im Gegensatz dazu bewirkt eine Zunahme im BaO-Anteil eine Abnahme der Kristallisationstemperatur T_c . Somit ist besonderes hier in diesem Fall zu erkennen, dass der Zusatz von BaO in der Lage ist einerseits die Transformationstemperatur T_g zu erniedrigen und andererseits die Kristallisationstemperatur T_c zu erhöhen. Tabelle 5-1 fasst alle charakteristischen Temperaturen der synthetisierten amorphen Zusammensetzungen und Phasen des ternären Lotbasis-Systems BMS zusammen. Bei den binären synthetisierten Bariumsiliat- (BaO-SiO₂) und Magnesiumsiliat- (MgO-SiO₂) Systemen liegen die Transformationstemperaturen der amorph synthetisierten Phasen zwischen 668 °C und 788 °C. Ihre Kristallisationstemperaturen zeigen Werte zwischen 803 °C für das Bariummetasiliat BS und 1005 °C für das Bariumdisiliat BS₂. Eine relative Abschätzung zur Tendenz der Glasstabilität lässt sich durch die Parameter von Weinberg und Hrubý [WEi 1994], [Hru 72] ermitteln. Hierbei wurde in Tabelle 5-1. die Tendenz der Glasstabilität nur bei untersuchten Glaszusammensetzungen mit

ermittelten Schmelztemperaturen berechnet. Eine große Differenz zwischen T_c und T_g z.B. bei BMS_3 weist auf eine niedrige Kristallisationstendenz hin bzw. eine hohe Glasstabilität der Glaszusammensetzung, während bei der Glaszusammensetzung der BS -Phase das umgekehrte Verhalten zu beobachten ist. Allgemein kann man feststellen, je kleiner der Differenzwert zwischen T_c und T_g erscheint, umso höher ist die Tendenz zur Kristallisation.

Die Ergebnisse der DSC-Messungen im Koexistenz-Bereich BS_2 - BMS_3 - BM_2S_2 sind ebenfalls der Tabelle 5-1 (siehe Seite 69) zu entnehmen. Hier wird ein deutlicher Anstieg der Kristallisationstemperatur, ausgehend von dem Zusammensetzungsbereich der BS_2 -Phase, in Richtung des Zusammensetzungsbereichs der BMS_3 -Phase und umgekehrt in Richtung BM_2S_2 -Phase (Zusammensetzungsbereich) beobachtet. Vom Zusammensetzungsbereich der BM_2S_2 -Phase ausgehend in Richtung des Zusammensetzungsbereichs der BMS_3 -Phase (BM_2S_2 , R9, R3 und BMS_3) erkennt man eine Erhöhung der Kristallisationstemperatur (siehe Tabelle 5-1). Die restlichen zusammengestellten DSC-Kurven der synthetisierten Glaszusammensetzungen sind dem Anhang dieser Arbeit zu entnehmen (Abbildung 8-1).

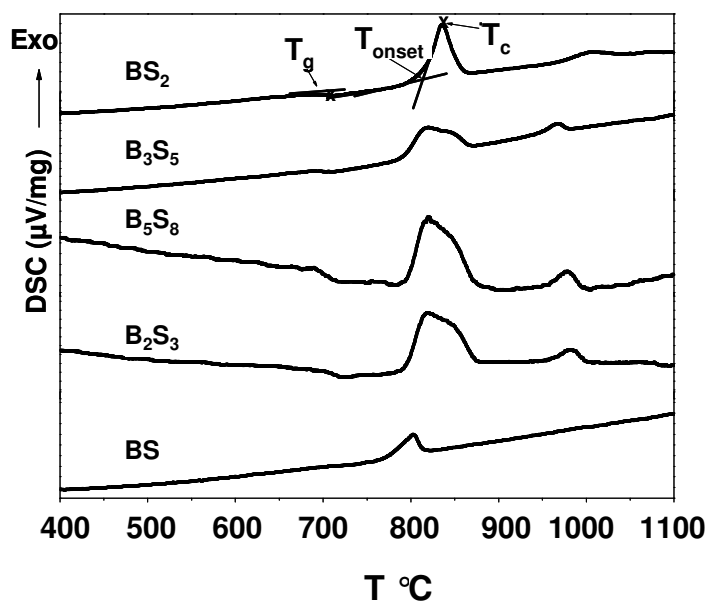


Abb. 5-2. DSC-Kurven binärer Bariumsilicat-amorphe Phase.

In dem in Abbildung 4-1a auf Seite 41 ausgewählten Koexistenz-Bereich BS - B_2S_3 - B_2MS_2 (1) zeigen die Transformationstemperaturen Werte zwischen 663 °C bei B_2MS_2 und 712 °C bei BS . Die Kristallisationstemperaturen liegen zwischen 801 °C bei BS und 869 bei R15. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 5-3 und 5-4 dargestellt.

Tab. 5-1. Ermittelte charakteristischen Temperaturen der synthetisierten Glaszusammensetzungen des Lotbasis-Systems BMS (siehe Abb. 5-1).

Glaszusammensetzungen & ihren Koexistenz-Bereiche	T_g (°C)	T_c (°C)	$T_{liqit.}$ (°C)	$T_c - T_g$ (K)	$(T_c - T_g)/T_{liqit.}$
BS₂	688	835	1420	147	0,09
R1	692	896	n.b.	204	n.b.
R2	700	961	n.b.	261	n.b.
R3	707	947	n.b.	240	n.b.
BMS₃	687	994	1015	307	0,24
R4	713	926	n.b.	213	n.b.
R5	716	903	n.b.	187	n.b.
R8	755	885	n.b.	130	n.b.
R9	714	852	n.b.	138	n.b.
R10	709	875	n.b.	166	n.b.
R11	700	910	n.b.	210	n.b.
BM₂S₂	658	802	1600	144	0,08
R12	684	829	n.b.	145	n.b.
R13	704	877	n.b.	173	n.b.
R14	707	809	n.b.	102	n.b.
R15	677	869	n.b.	192	n.b.
B₂MS₂	663	829	1428	166	0,10
BS	712	801	1604	89	0,05
B₂S₃	686	818	1447	132	0,08
B₃S₅	685	820	1423	135	0,08
B₃S₈	679	823	1446	144	0,08

n.b. = nicht bestimmt.

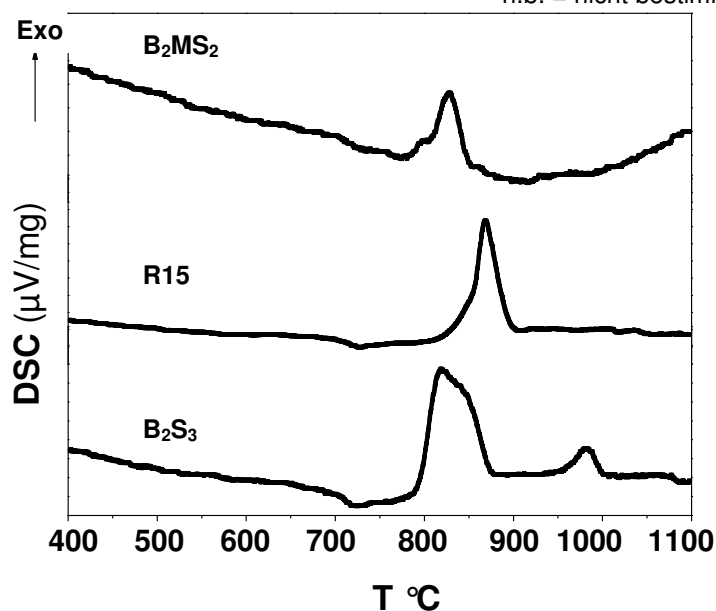


Abb. 5-3. DSC-Kurve im ausgewählten Koexistenz-Bereich BS-B₂S₃-B₂MS₂ des Lotbasis-Systems BaO-MgO-SiO₂. (von BS-R15-B₂MS₂).

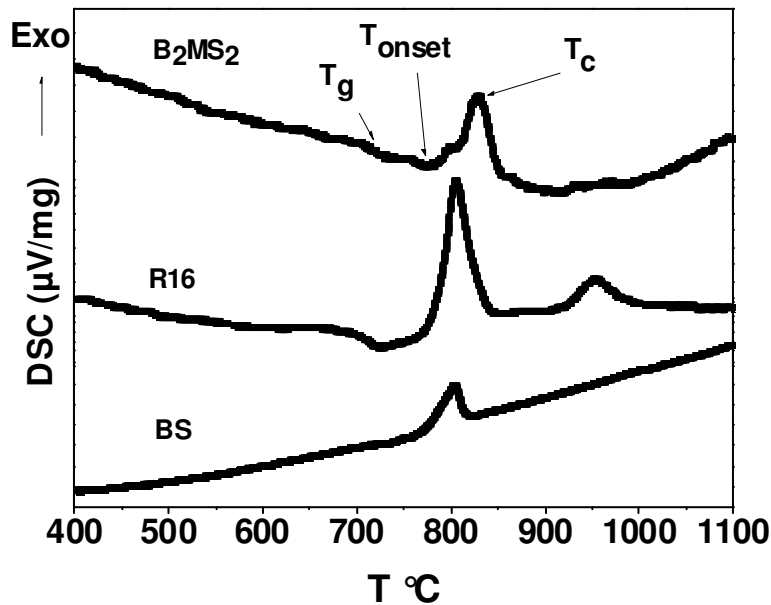


Abb. 5-4. DSC-Kurven im ausgewählten Koexistenz-Bereich BS- B_2S_3 - B_2MS_2 des Lotbasis-Systems BaO-MgO-SiO₂ (von BS-R16- B_2MS_2).

Lotbasis-System BaO- B_2O_3 -SiO₂ (Koexistenz-Bereich BS-BB' - B_2S_3)

Die hier zu untersuchenden Glaszusammensetzungen wurden zunächst wie in Kapitel 4, Abschnitt 4.3.1 beschrieben hergestellt. Abbildung 5-5 zeigt die Ergebnisse bzgl. der charakteristischen Temperaturen aus den DSC-Messungen im Koexistenz-Bereich BS-BB'- B_2S_3 (2) (siehe Abb. 4-1b). Die gemessenen Transformationstemperaturen liegen zwischen 574 °C bei 2a und 632 °C bei 2c bzw. wurden ihre Kristallisationstemperaturen zwischen 687 °C und 726 °C ermittelt. Die aus der DSC-Messung ermittelte Schmelztemperatur der Glaszusammensetzung 2a betragen 943 °C. Die aus der Literatur [Lev 1953] (siehe Abb. 8-5) bzw. Erhitzungsmikroskopie gemessenen Schmelztemperaturen der Glaszusammensetzungen 2a, 2b und 2c sind aus der Tabelle 5-2 zu entnehmen. Bei den B_2O_3 -ärmeren Glasmatrizen wurde eine Erhöhung bzgl. T_g , T_c und T_{liq} ermittelt. Hier ist eine Senkung der Schmelztemperatur bei Zusatz von B_2O_3 bzw. hohem Anteil an gebildete BaO- B_2O_3 -Phase (siehe Abbildung 8-5 im Anhang dargestellt) zu beobachten. Hinsichtlich der Kristallisationsgeschwindigkeit zeigen die Glaszusammensetzungen 2a, 2b und 2c mit abnehmendem Anteil an B_2O_3 bzw. BaO- B_2O_3 -Phase eine wesentlich niedrigere Glasstabilität gegen die Kristallisation (siehe Ergebnisse der Weinberg und Hrubý-Parameter in Tabelle 5-2 auf Seite 74).

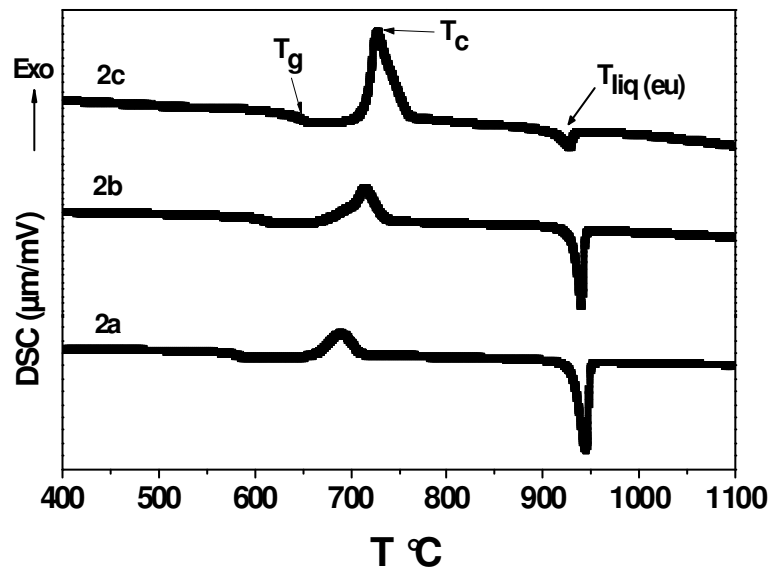


Abb. 5-5. DSC-Kurven Glasmatrizen ternären System. Lotbasis-System BaO-B₂O₃-SiO₂ (Koexistenz-Bereich BS-BB'-B₂S₃).

Lotbasis-System BaO-B₂O₃-SiO₂ (Koexistenz-Bereich BS-BB'-Ba₃B₂O₆)

Bei den B₂O₃-haltigen Glasloten (4a, 4b) im Koexistenz-Bereich von BS-BB'-Ba₃B₂O₆ zeigen die unterschiedliche B₂O₃-Gehalte von 19,09 Ma.-% bei der Probe 4a bis 16,63 Ma.-% bei der Probe 4b eine Zunahme der charakteristischen aus den DSC-Messungen ermittelten Temperaturen T_g, T_c und T_{eu} bzw. T_m (siehe Tabelle 5-2 auf Seite 74). Analog zu dem Verhalten der Schmelztemperaturen der Glaszusammensetzungen 2a, 2b und 2c im Koexistenz-Bereich BS-BB'-B₂S₃ in den gleichen Lotbasis-System BaO-B₂O₃-SiO₂ ist eine leichte Zunahme von T_{eu} bzw. T_m zu beobachten. Weiter ist festzustellen, dass durch einen zunehmenden B₂O₃-Gehalt bzw. Bariumborat-Bildung in diesem System (BB', B₃B'), ein zweites stark exothermes Signal eindeutig aus dem DSC-Verlauf ersichtlich wird. Glaslot 4a zeigt, ähnlich wie das Glaslot 4b mit dem höheren B₂O₃-Gehalt, das Aufkommen mehrerer exothermer Effekte. Die berechnete relative Kristallisationsgeschwindigkeit mit dem Weinberg-Parameter nimmt den kleinsten Wert von 0,07 bei 4a an, wie der Tabelle 5-2 zu entnehmen ist. Hierbei hat die Glaszusammensetzung 4a eine wesentlich schnellere Tendenz zur Kristallisation gegenüber Glaszusammensetzung 4b.

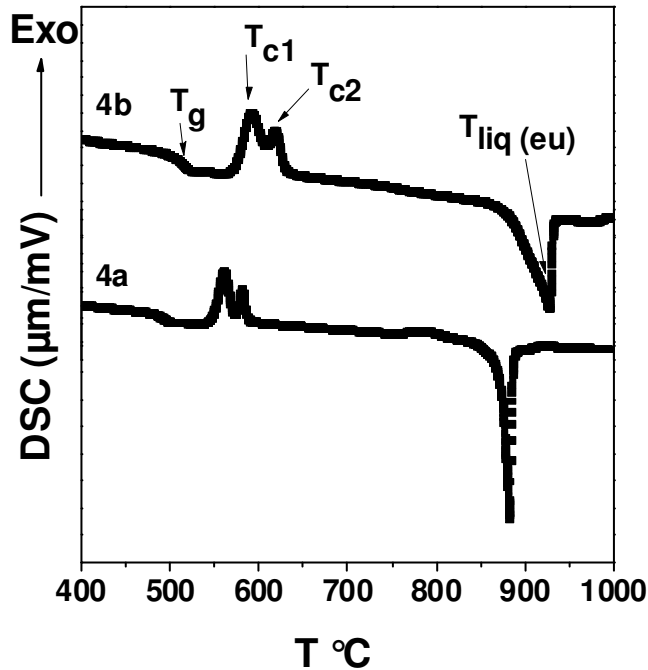


Abb. 5-6. DSC-Kurven Glaszusammensetzungen ternäres Lotbasis-Systems BaO-B₂O₃-SiO₂ (Koexistenz-Bereich BS-BB'-Ba₃B₂O₆).

5.1.2. Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten der Glaszusammensetzungen aus quaternären Systemen

Alle untersuchten Proben der quaternären Systeme wurden mit dem DSC-Gerät nur bis zu 1000 °C durchgeführt. Auf diesen Grund wurden die Liquidustemperatur nach Gleichung 5-1 berechnet.

$$\text{Gl. 5-1.} \quad \ln x_i = -\frac{H^m}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{liq}}} - \frac{1}{T_{\text{liq}_i}} \right)$$

Hierbei ist x_i der Molenbruch, H^m die Schmelzenthalpie (berechnet aus der Schmelzentropie des jeweiligen Spezies [Kna 1991], R die Gaskonstante und T_{liq_i} die Liquidustemperatur der konstitutionellen Zusammensetzung T_{liq_i} mit $i =$ berechnet.

Basis-System BaO-MgO-B₂O₃-SiO₂ (Koexistenz-Bereich BS-BB'-B₂S₃-B₂MS₂)

Für die Untersuchung des Kristallisationsverhaltens im quaternären Lotbasis-Systems BaO-MgO-B₂O₃-SiO₂ wurde der gekennzeichnete Koexistenz-Bereich BS-

BB'-B₂S₃-B₂MS₂ (**3**), wie in der vergrößerten Abbildung 4-3a dargestellt, ausgewählt. Dieser Koexistenz-Bereich zeigt die Zusammensetzungen 3a, 3b und 3c und ihre koexistierenden konstitutionellen Phasen BS, BB', B₂S₃ und B₂MS₂.

Es ist ersichtlich, wie analog der Zusammensetzungen 2a, 2b und 2c, entsprechend Abbildung 5-7, eine Zunahme der T_g und T_c von der Zusammensetzung 3a ausgehend bis zu der Zusammensetzung 3c (siehe Tabelle 5-2 auf Seite 74). Der MgO-Zusatz von ca. 1 bis 2 Ma.-% bewirkt hier eine leichte Reduzierung der charakteristischen Temperaturen T_g und T_c. Bei der Zusammensetzung 3b beobachtet man zusätzlich das Auftreten von zwei Kristallisationspeaks. Hier sind auch die eutektischen Schmelzpunkte der entsprechenden Glaszusammensetzungen deutlich zu sehen. Die Schmelztemperaturen werden aus den Erhitzungsmikroskopie-Messungen ermittelt. Es zeigt sich, genauso wie bei den Glaszusammensetzungen 2a, 2b und 2c ein ähnliches Verhalten der Schmelztemperaturen 3a, 3b und 3c. Hier sinkt die Schmelztemperatur mit zunehmender Bariumborat-Phase. Zur Abschätzung der relativen Kristallisationsgeschwindigkeit der Glaszusammensetzungen zeigt der Weinberg-Parameter Werte zwischen 0,09 bei 3c und 0,10 bei 3a, entsprechend ist die Glaszusammensetzung 3a am stabilsten gegen die Kristallisation (siehe Tabelle 5-2 auf Seite 74).

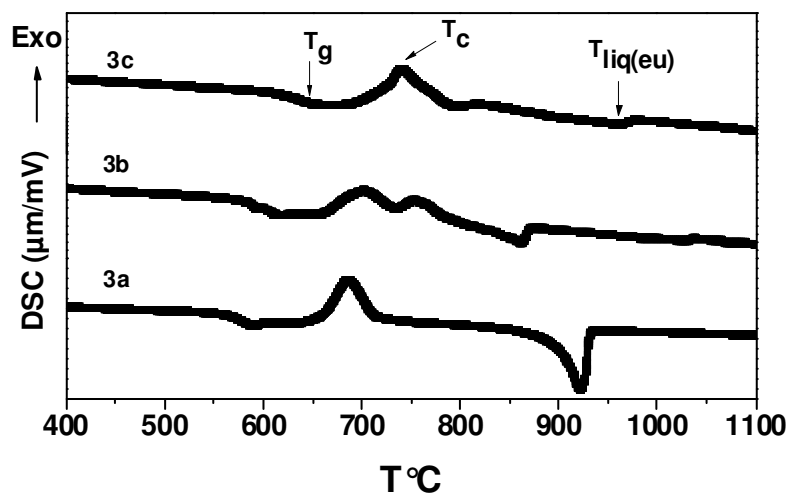


Abb. 5-7. DSC-Kurven generierter Glaszusammensetzungen (Glasmatrizen) aus dem quaternären Lotbasis-System BaO-MgO-B₂O₃-SiO₂ (Koexistenz-Bereich BS-BB'-B₂S₃-B₂MS₂).

Die DSC-Ergebnisse des skizzierten Koexistenz-Bereichs BS-BB'-B₂S₃-B₂MS₂ sind der Tabelle 5-2 zu entnehmen.

Tab. 5-2. Ermittelte, berechnete nach Gleichung 5-1 und aus der Literatur (siehe Abb. 8-5) charakteristische Temperaturen der synthetisierten amorphen Glaszusammensetzungen (GM) und berechneten relativen Kristallisationsgeschwindigkeit nach Weinberg und nach Hrubý. Hier ist T_{eu} = eutektische Schmelztemperatur aus der DSC-Messungen, T^m = Schmelztemperatur aus der DSC-Messungen, $T_{liqber.}$ = berechnete Liquidustemperatur, T_{liqHSM} = ermittelte Liquidustemperatur aus der Erhitzungsmikroskopie nach DIN 51730.

GM	T in °C					Weinberg-Parameter		Hrubý-Parameter	
	T_g	T_c	$T_{eu/m}$	$T_{liqber.}$	T_{liqHSM}	$(T_c - T_g)/T_{liqber.}$	$(T_c - T_g)/T_{liqHSM}$	$(T_c - T_g)/(T_{liqber.} - T_c)$	$(T_c - T_g)/(T_{liqHSM} - T_c)$
2a	574	687	943	943	950	0,09	0,09	0,44	0,43
3a	563	685	921	918	927	0,10	0,10	0,52	0,50
2b	599	712	937	1150	1081	0,08	0,08	0,26	0,31
3b	591	701/745	861	1131	965	0,09	0,09	0,26	0,42
2c	632	726	925	1200	1200	0,06	0,06	0,20	0,20
3c	617	739	956	1175	1110	0,09	0,09	0,28	0,33
4a	481	559/578	879	879	891	0,07	0,07	0,24	0,23
5a	478	593/749	887	868	912	0,10	0,10	0,42	0,36
4b	488	590/615	925	975	932	0,08	0,08	0,26	0,30
5b	496	603/784	900	970	907	0,09	0,09	0,29	0,35

Zur Berechnung der Weinberg und Hrubý-Parameter wurde nur der erste Kristallisationspeak berücksichtigt. Hier zeigen sich bei MgO-haltigen Glaszusammensetzungen (3a, 3b, 3c, 5a und 5b) höhere Werte der relativen Kristallisationsgeschwindigkeit. Je höher der Wert, umso stabiler ist die Glaszusammensetzung gegen die Kristallisation bzw. umso geringer ist die Kristallisationsgeschwindigkeit.

Der für die Kristallisation kritische Temperatur-Bereich wurde für die Glaszusammensetzungen 2a und 3a anhand der Liquidustemperatur und Viskositäts-Temperatur-Funktion abgeschätzt. Das Ergebnis der Abschätzung ist Abbildung 5-8 zu entnehmen. Ausgehend von der Feststellung, dass die Kristallisationsgeschwindigkeiten an den Schmelztemperaturen T_{liq} 925 °C für die Zusammensetzung 2a, bzw. 1225 °C für 3a, bei Null liegt, hat die maximale Kristallisationstemperatur für 2a den Wert 876 °C (siehe Abb. 4-13) und bei 3a den Wert 1132 °C (siehe Abb. 5-8). Somit kann ein kritischer Temperaturbereich zwischen T_{max} und T_{liq} festgelegt werden, so liegen die Grenzen für die Zusammensetzung 2a zwischen 876 °C und 925 °C und für die Zusammensetzung 3a zwischen 1132 °C und 1225 °C. Anhand dieser Ergebnisse kann eine Grenzkurve in einem T(t)-Diagramm festgelegt werden.

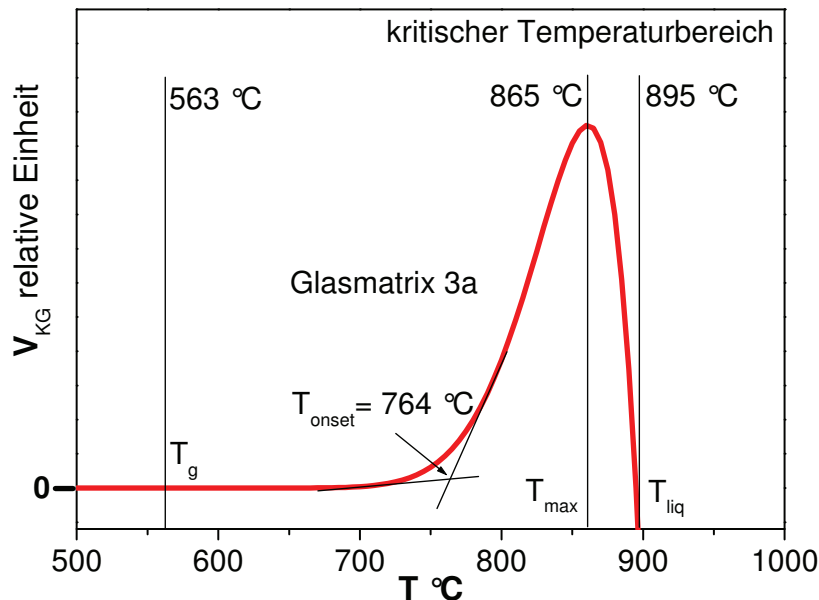


Abb. 5-8. Rasche Abschätzung des für die Kristallisation kritischen Temperaturbereiches anhand der Liquidustemperatur und der Viskositäts-Temperaturfunktion; Beispiel: Glasmatrix 3a. Nach Gleichung 4-5 berechneter Kurve.

Lotbasis-System $BaO-CaO-B_2O_3-SiO_2$ (Koexistenz-Bereich BS-BB'- $Ba_3B_2O_6-CaBa_2B_2O_6$)

In entsprechender Weise wie oben bei dem quaternären Lotbasis-System $BaO-MgO-B_2O_3-SiO_2$ dargestellt, wurde für die Untersuchung des Kristallisationsverhaltens im quaternären Lotbasis-System $BaO-CaO-B_2O_3-SiO_2$ der in Abbildung 4-3b. (auf Seite 44) dargestellte vergrößerte Koexistenz-Bereich BS-BB'- $Ba_3B_2O_6-CaBa_2B_2O_6$ (5) ausgewählt. In diesem Koexistenzfeld sind die generierten Glasmatrizen 5a und 5b sowie die koexistierenden Phasen $BaSiO_3$ (BS), BaB_2O_3 (BB'), $Ba_3B_2O_6$ und $CaBa_2B_2O_6$ gekennzeichnet.

Bei den nun betrachteten CaO-haltigen Glasloten 5a und 5b führen die unterschiedlichen CaO-Gehalte von 5 bis 8 Ma.-% zu kleineren Veränderungen bezüglich der Transformationstemperatur T_g und T_c . (siehe Abbildung 5-9). Gleichzeitig wurde eine Zunahme der Schmelztemperatur durch den zunehmenden CaO-Gehalt festgestellt. Bei den Glasloten 5a und 5b, ähnlich wie bei den Glasloten 4a und 4b ohne CaO-Gehalt, treten mehrere exotherme Signale bei der DSC-Ergebnisse auf. Darüber hinaus ist hier weiter festzustellen, dass durch einen zunehmenden B_2O_3 -Gehalt bei gleichzeitiger Zunahme des CaO-Gehaltes in den

CaO-haltigen Glasloten ein drittes exothermes Signal bei 630 °C (5b) auftritt, dementsprechend bewirkt ein CaO-Gehalt über 5 % die Bildung einer neuen kristallinen Phase.

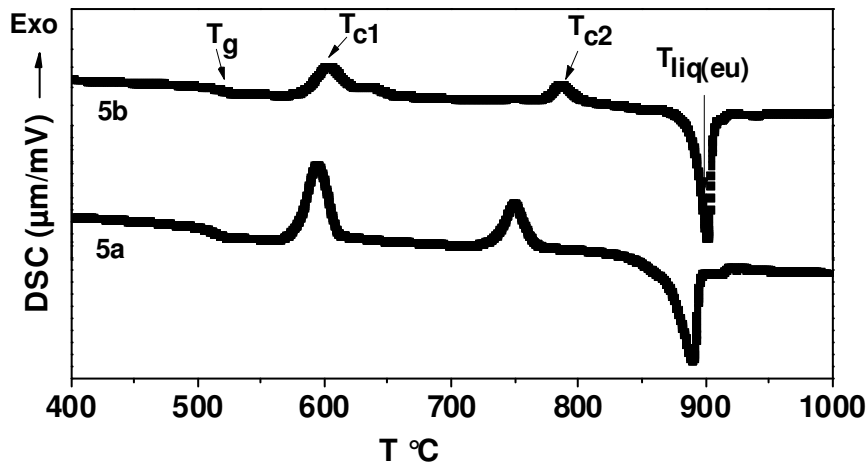


Abb. 5-9. DSC-Kurven Glasmatrizen quaternären System. Lotbasis-System BaO-CaO-B₂O₃-SiO₂ (Koexistenz-Bereich BS-BB'-Ba₃B₂O₆-CaBa₂B₂O₆).

Auch der große Abstand zwischen den exothermen Kristallisationspeaks bei den CaO-haltigen Glasloten, entsprechend in der Abbildung 5-9 dargestellt, lässt den Schluss auf die Kristallisation von zwei unterschiedlichen Phasen zu. Allerdings ist durch den geringeren Unterschied des Weinberg- bzw. Hrubý-Parameter keine eindeutige Aussage bzgl. der relativen Kristallisationsgeschwindigkeit zu zutreffen. Erst bei weiterem Vergleich der Glaszusammensetzungen 4a mit 5a bzw. 4b mit 5b wird festgestellt, dass die Glaszusammensetzungen 5a und 5b stabiler gegen die Kristallisation sind (siehe Tabelle 5-2 Seite 74).

5.1.3. Untersuchung des Kristallisationsverhaltens der Zusatz-Glasmatrizen

Das Kristallisationsverhalten von binären Glaszusammensetzungen, welche als „Schmier-“ bzw. Flussmittel zur Steuerung der Fließfähigkeit einer Glaskeramik-Komposit-Zusammensetzung eingesetzt werden soll, wurde in dieser Arbeit ebenfalls untersucht. In Abbildung 5-10 sind die DSC-Verläufe von drei unterschiedlichen amorphen synthetisierten Glaszusammensetzungen dargestellt. Die amorph synthetisierten Phasen Bi₂O₃-B₂O₃ (siehe ZGM (I)) und MgO-V₂O₅ zeigen, wie zu erwarten, ebenfalls eindeutige charakteristische Temperaturen bei der DSC-Messung.

Hingegen ist bei der synthetisierten Phase $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (siehe ZGM (II)) das Aufkommen der T_m bei ca. 460 °C zu sehen, welche auf eine nicht amorphe Phase deutet, sondern auf eine kristalline Phase. Dieser Wert liegt näher an der T_{liq} von B_2O_3 (450 °C). In Tabelle 5-3 sind die Werte der charakteristischen Temperaturen zu entnehmen. Die Schmelztemperaturbereiche der amorph synthetisierten Glasphasen $\text{MgO-V}_2\text{O}_5$ ZGM (III) und $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ZGM (I) zeigen zwei endotherme Peaks, was das Aufkommen zweier Schmelzreaktionen darstellt.

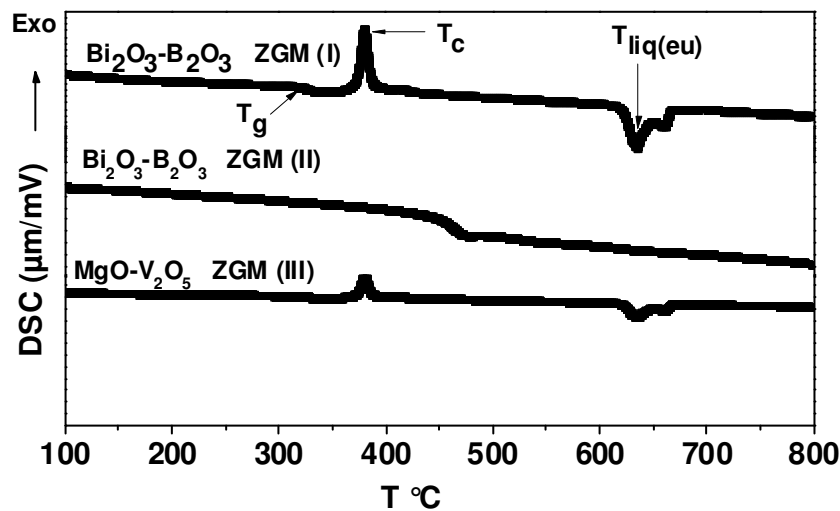


Abb. 5-10. DSC-Kurven Zusatz-Glasmatrixen (ZGM).

Tab.5-3. Charakteristische Temperaturen aus den DSC-Kurven untersuchter Zusatz-Glasmatrixen.

ZGM	T_g (°C)	T_c (°C)	T_{liq} (°C)	$T_c - T_g$ (K)	$T_{\text{liq}} - T_c$ (K)	$(T_c - T_g) / (T_{\text{liq}} - T_c)$
$\text{MgO-V}_2\text{O}_5$ (III)	271	370	640	99	290	0.34
$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (I)	316	379	635	63	256	0.25
$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (II)	n.b.	n.b.	460	n.b.	n.b.	n.b.

Abbildung 5-11 a-b illustriert in einer ähnlichen Weise die relative Kristallisationsgeschwindigkeit der ausgewählten Glasmatrixen. Hierbei ist die relative Kristallisationsgeschwindigkeit nach Weinberg und Hrubý in Abhängigkeit der ausgewählten Glaszusammensetzungen aufgetragen. Die Glasmatrix 2c zeigt hierbei den niedrigsten relativ Kristallisationsverhalten von 0,06 mit dem Weinberg- bzw. 0,20 mit der Hrubý-Parameter. Beobachtet man hierbei das relative Kristallisationsgeschwindigkeitsverhalten der Glasmatrixen im Koexistenz-Bereiche 2 (2a, 2b, 2c) und 3 (3a, 3b, 3c), sieht man eindeutig ein ähnliches Verhaltensbild der relativen Kristallisationsgeschwindigkeit. Die Glasmatrixen 2a bzw. 3a erreichen ihre

maximale Kristallisationsgeschwindigkeit in ihren jeweiligen Koexistenz-Bereich. Es zeigt sich bei B_2O_3 -reicheren Zusammensetzungen einer relativen hohen Kristallisationsgeschwindigkeit. Viel interessanter bei dieser Darstellung ist, dass beim Betrachten der jeweiligen Koexistenz-Bereiche **2** und **3**, die Zugabe von MgO in den Koexistenz-Bereich **3** erhöhend auf die relative Kristallisationsgeschwindigkeit wirkt und somit stabilere Glaszusammensetzungen gegen die Kristallisation darstellt. Bei einer leichten Erhöhung der B_2O_3 über 1 Ma.-% wie bei 4a und 4b wirkt sie erhöhend auf die Kristallisationsgeschwindigkeit, während bei 5a und 5b eine leichte Senkung der Kristallisationsgeschwindigkeit zu beobachten ist.

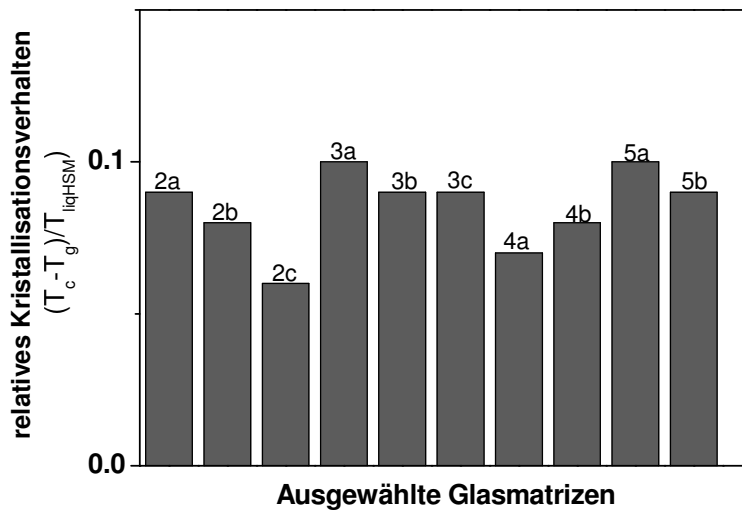


Abb. 5-11a. Relatives Kristallisationsverhalten nach Weinberg aufgelöst und aufgetragen gegen ausgewählte Glasmatrizen. Je höher der Wert, umso stabiler ist die Glaszusammensetzung gegen die Kristallisation.

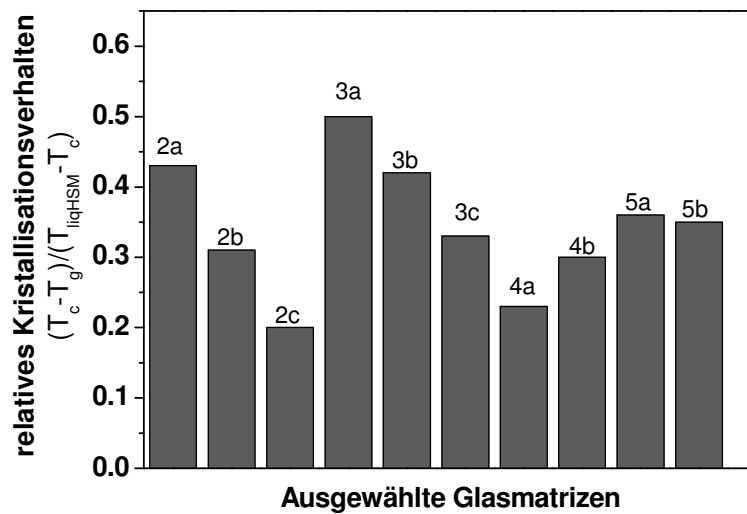


Abb. 5-11b. Relatives Kristallisationsverhalten nach Hrubý aufgelöst und aufgetragen. gegen ausgewählte Glasmatrizen. Je höher der Wert, umso stabiler ist die Glaszusammensetzung gegen die Kristallisation.

5.2. Dilatometrische und Röntgenbeugungs-Untersuchungen

In diesem Kapitel werden alle Ergebnisse der dilatometrischen sowie der durchgeführten Röntgenbeugungsuntersuchungen dargestellt. Die hier untersuchten Proben wurden, wie im Kapitel 4, Abschnitt 4.3.2 beschrieben, präpariert und anschließend gemessen. Entsprechend sei zunächst auf Abschnitt 4.1.3, Abbildung 4-5 verwiesen, in welchem der messbare Unterschied zwischen einer Glassinter- und einer kristallisierten Probe dargestellt wurde. Weiterhin wurden alle Glassinter- sowie kristallisierte Lote entsprechend der thermischen Behandlung, wie in Abbildung 4-10 und 4-11 siehe Abschnitt 4.3.2 auf Seite 58 skizziert, den Untersuchungsmethoden zugeführt.

Mittels der Ergebnisse aus den Röntgenbeugungsuntersuchungen kann auf die kristalline Struktur bei den kristallisierenden Glasloten geschlossen werden.

5.2.1. Dilatometrische Untersuchungen des Füllstoffes, Glasmatrizen und ihrer kristallinen Zustandes

Allgemein liefert die DSC-Analyse erste Anhaltspunkte, bei welchen Temperaturen die Proben gesintert bzw. kristallisiert werden soll. Mit dieser Informationen wurden die Glassinterproben bei Temperaturen in der Nähe ihrer Transformationstemperatur über eine Zeitdauer von 1-2 h gehalten und langsam abgekühlt (siehe

Abbildung 4-10 der thermischen Behandlung auf Seite 58). Bei wunschgemäß kristallisierenden Proben dagegen wurden die Glassinterproben bei Temperaturen in der Nähe zu ihrer Kristallisationstemperatur bis zu 100 h thermisch behandelt (siehe Abbildung 4-11 Seite 58).

Wie vorhin schon erwähnt, ist für den industriellen Gebrauch der technische Ausdehnungskoeffizient von besonderer Bedeutung, deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit nur der technische Ausdehnungskoeffizient ermittelt.

Ein Beispiel dafür, wie der thermische Ausdehnungskoeffizient eines Glases gegenüber einer kristallinen Phase sich verhält, wurde in Abbildung 4-5 auf Seite 47 dargestellt.

Dabei wurde bei dem Kurvenverlauf der glasigen Probe ein sprunghafter Verlauf der Kurve beobachtet. Bei diesem Schnittpunkt der maximalen Erweichungstemperatur mit der verlängerten quasistationären Ausdehnung unterhalb von dem Transformationsbereich kann dem Glas eine Viskosität mit dem Wert 13,3 dPa·s zugeordnet werden; der dilatometrische Erweichungspunkt, bei dem die Erweichungstemperatur sein Maximum erreicht, kann eine Viskosität von 11,9 dPa·s zugeordnet werden. Die Existenz einer Transformationstemperatur T_g ist ein Hinweis dafür, dass die Probe nicht vollständig kristallin ist oder besser gesagt, dass die Probe noch eine Restglas-Phase enthält. Weiterhin ist festzustellen, dass der thermische Ausdehnungskoeffizient der dargestellten kristallisierten Probe höher liegt als der von der Glassinterprobe. Dieser Unterschied lässt sich je nach Zusammensetzungen der gebildeten kristallinen Phasen nach dem Kristallisationsprozess interpretieren. Diese Phasenbildungen wirken sich erhöhend oder reduzierend auf den thermischen Ausdehnungskoeffizient [Tou 1967], [Ban 1991].

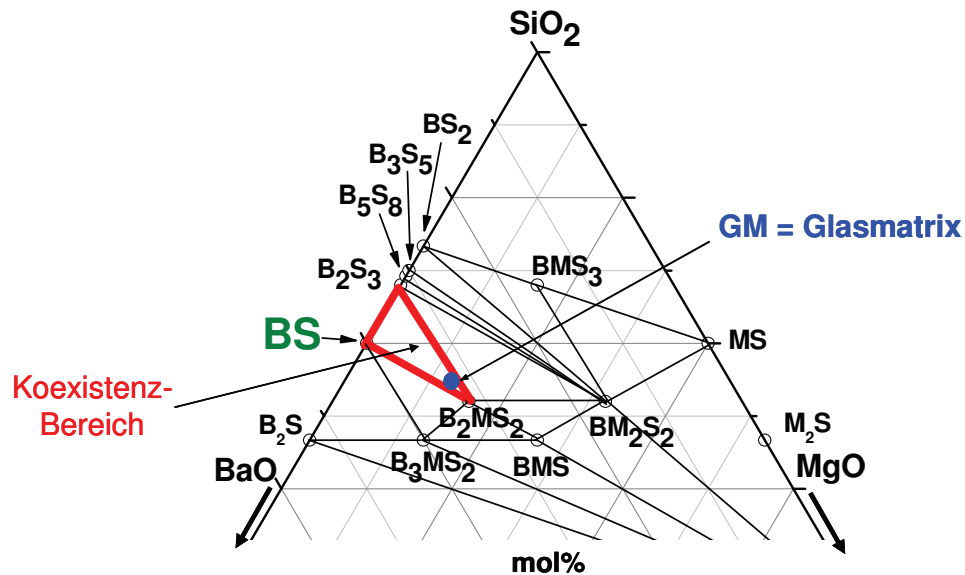


Abb. 5-12. Ternäres Lotbasis-System BaO-MgO-SiO₂ (BMS).

Vor Beginn der dilatometrischen Untersuchungen wurden alle Zusammensetzungen glasig erschmolzen und anschließend je nach Gebrauch (gesintert oder kristallisiert) thermisch behandelt.

In Abbildung 5-13 sind die thermischen Ausdehnungskoeffizienten aller gesinterten amorphen Bariumsilicat-Zusammensetzungen, ausgenommen die kristalline BS-Phase, dargestellt. Alle Kurven liegen beieinander und zeigen Werte zwischen 10 und $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Hier ist noch einmal der in Abbildung 4-5 (siehe Seite 47) zuletzt genannte T_g zu beobachten; dieses deutet auf den glasigen Zustand aller untersuchten Probe hin. In Abbildung 5-14 sind die durchkristallisierten binären Bariumsilicat-Phasen zu betrachten. Hierbei wird ein ähnlicher Kurvenverlauf beobachtet, allerdings ohne T_g . Man erkennt deutlich, dass die kristallisierte BS-Phase einen hohen thermischen Ausdehnungskoeffizient von ca. $15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ im Vergleich zu den restlichen binären Bariumsilicat-Phasen besitzt. Den niedrigsten Wert des thermischen Ausdehnungskoeffizienten innerhalb dieses Bariumsilicat-Systems besitzt die B_2S_3 -Phase (ca. $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$); es lässt sich feststellen, dass die BaO-reicheren binären Bariumsilicat-Systeme einen hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzen (siehe Abbildung 5-14).

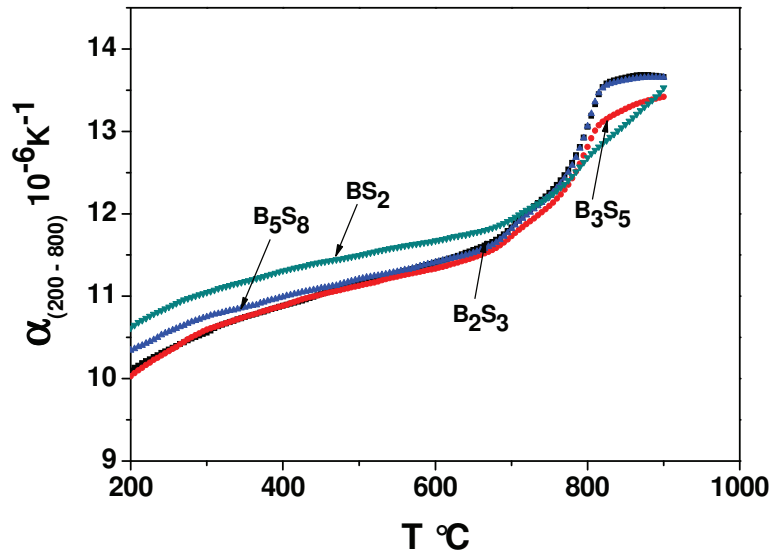


Abb. 5-13. Dilatometrische-Kurven amorphe synthetisierte binäre Phase des Bariumsilicat (BS)-Systems.

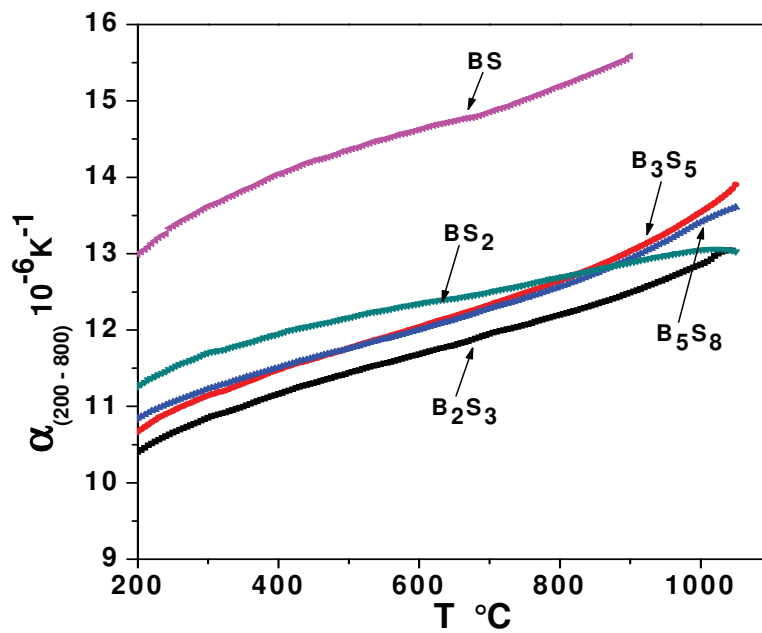


Abb. 5-14. Dilatometrische-Kurven durchkristallisierte synthetisierte Phase des Bariumsilicat (BS)-Systems.

In ähnlicher Weise wie bei den kristallisierenden binären Bariumsilicat-Phasen wurden die ternären Phasen im Lotbasis-System BMS (Abbildung 5-12 auf Seite 81) kristallisiert. Die erschmolzene BM_2S_2 Zusammensetzung zeigt in Abbildung 5-15 einen deutlichen T_g . Entsprechend diesem Kurvenverlauf kann man von einer nicht vollständig durchkristallisierte Probe ausgehen. Die Werte der thermischen Ausdehnungskoeffizienten des ternären Lotbasis-Systems BMS liegen zwischen $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bei B_2MS_2 und $16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bei BMS_3 .

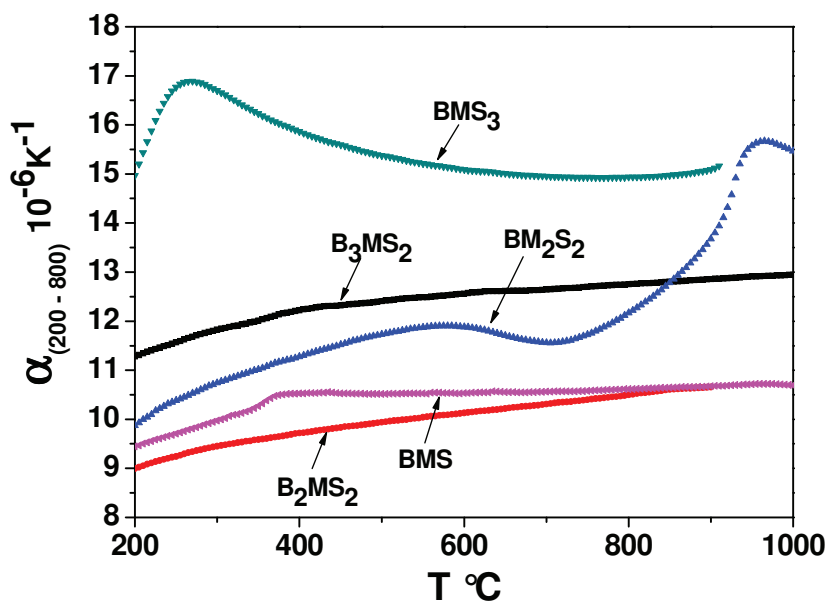


Abb. 5-15. Dilatometrische-Kurven durchkristallisierte synthetisierte Phase des Systems BMS.

Lotbasis-System BaO-MgO-SiO_2 (Koexistenz-Bereich $\text{BS-B}_2\text{S}_3\text{-B}_2\text{MS}_2$ (1))

Betrachtet man in Abbildung 5-16 den dargestellten thermischen Ausdehnungskoeffizienten im ausgewählten Koexistenz-Bereichs $\text{BS-B}_2\text{S}_3\text{-B}_2\text{MS}_2$ (1), sieht man deutlich, dass die kristallisierte BS-Phase einen vergleichsweise hohen thermischen Ausdehnungskoeffizient von ca. $15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ besitzt, demgegenüber beträgt der thermische Ausdehnungskoeffizient der B_2MS_2 Phase ca. $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Aus dem zuvor beschriebenen Konzept zur Steuerung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten, dargestellt in Kapitel 3., bietet sich somit der oben ausgewählte Koexistenz-Bereich an. Entsprechend wird aufgrund ihres hohen Ausdehnungskoeffizienten die kristalline BS-Phase als Füllstoff verwendet. Für die Glasmatrix dagegen wird aufgrund ihres niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten eine Zusammensetzung entsprechend dem B_2MS_2 aus dem gleichen Koexistenz-Bereich ausgewählt.

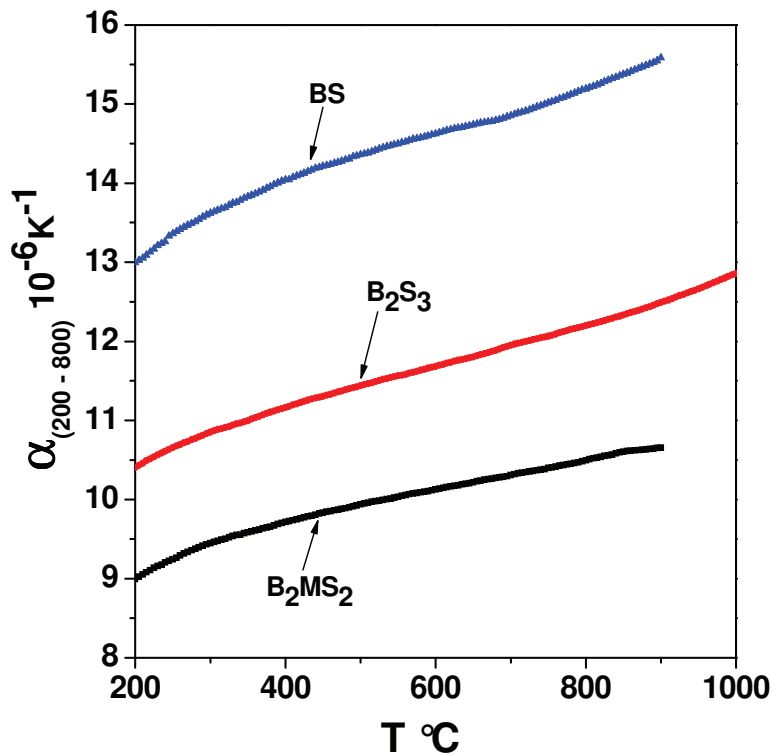


Abb. 5-16. Dilatometrische Kurven ausgewählten Koexistenz-Bereich BS- B_2S_3 - B_2MS_2 (1).

5.2.2. Dilatometrische Untersuchungen hergestellter glaskeramischen Verbundwerkstoffe und ihres kristallinen Zustandes

Die Proben für die dilatometrischen Untersuchungen an dem synthetisierten glaskeramischen Verbundwerkstoff wurden wie in Kapitel 4, Abschnitt 4.3.2 beschrieben präpariert und zur Einstellung ihres kristallinen Zustände thermisch behandelt.

Lotbasis-System BaO-MgO-SiO₂ (Koexistenz-Bereich BS- B_2S_3 - B_2MS_2 (1))

Bildet man über den Bereich des ausgewählten Koexistenz-Bereichs (1) glaskeramische Kompositlote, welche aus einer Variation der Massenverhältnissen der kristallinen BS-Phase und der B_2MS_2 Glasmatrix besteht, dann beobachtet man entsprechend den Dilatometerversuchen, siehe Abbildung 5-17, einen Anstieg des thermischen Ausdehnungskoeffizienten in Abhängigkeit von der zugemischten BS-Phase. Erwartungsgemäß wird eine Erhöhung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten nach Beimischung der kristallinen BS-Phase in die B_2MS_2 Glasmatrix erreicht.

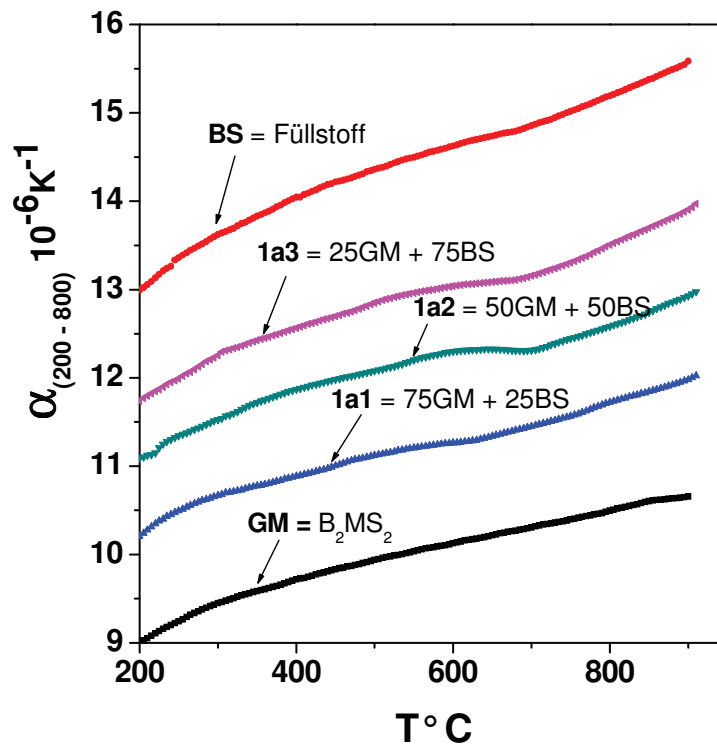


Abb. 5-17. Dilatometrische Kurven Glaskomposit aus dem ausgewählten Koexistenz-Bereich BS- B_2S_3 - B_2MS_2 (1).

Die folgende Abbildung 5-18 zeigt den gleichen Zusammenhang wie in Abbildung 5-17 jedoch als Funktion der zugemischten kristallinen BS-Phase. Hierbei lässt sich deutlich eine lineare Korrelation des thermischen Ausdehnungskoeffizienten mit dem Anteil an beigemischter kristalliner BS-Phase aufzeigen. Auch und gerade diese Linearität des thermischen Ausdehnungskoeffizient ist ein Beweis dafür, dass die BS-Phase in der vorliegenden Umgebung inert ist.

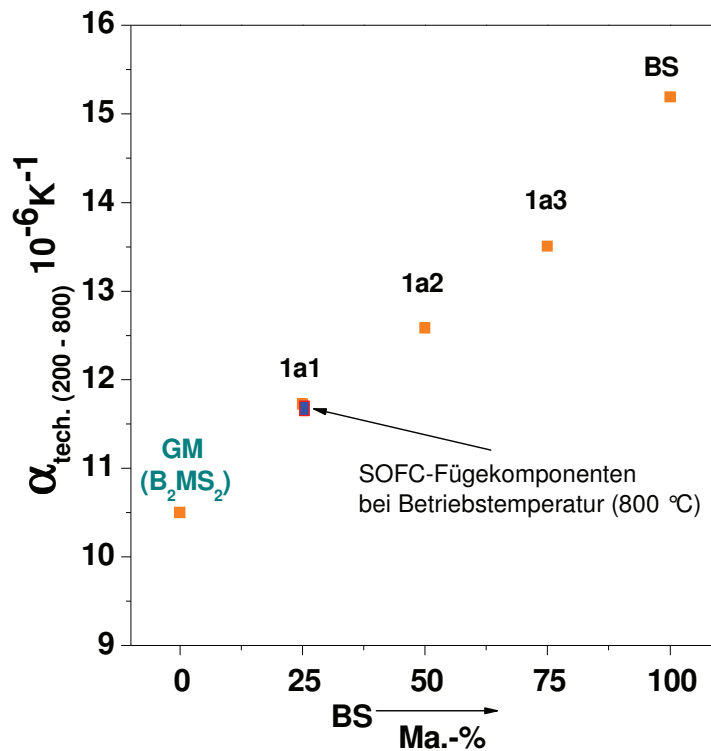


Abb. 5-18. Lineare Korrelation des thermischen Ausdehnungskoeffizienten in Abhängigkeit der beigemischten kristallinen BS-Phase. Ausgewählter Koexistenz-Bereich BS- B_2S_3 - B_2MS_2 (1).

Im gleichen Lotbasis-System mit analogem Koexistenz-Bereich jedoch mit einer Glasmatrix mit der Zusammensetzung von B_2S_3 zeigt die Abbildung 5-19 ebenfalls eine lineare Abhängigkeit des thermischen Ausdehnungskoeffizienten in Abhängigkeit der Menge des beigefügten kristallinen Füllstoffes mit der Zusammensetzung der Bariummetasilicates-BS-Phase.

Diese neue und hervorragende Erkenntnis als Möglichkeit zur Steuerung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten über eine Glaskeramik-Kompositbildung mit einer koexistierenden kristallinen BS-Phase und einer Glasmatrix bestehend aus derselben Koexistenz-Bereich ist hier somit bewiesen.

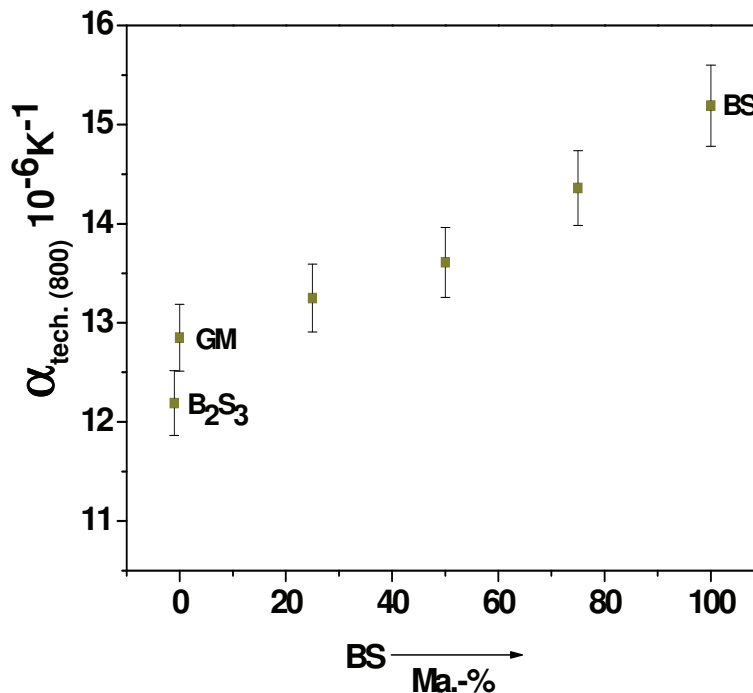


Abb. 5-19. Lineare Korrelation des thermischen Ausdehnungskoeffizienten in Abhängigkeit der beigemischten kristallinen BS-Phase. Ausgewählten Koexistenz-Bereichs BS-B₂S₃-B₂MS₂ (1), B₂S₃ als Glasmatrix. (Fehlerabweichung $\pm 0,3$).

System BaO-B₂O₃-MgO-SiO₂ (Koexistenz-Bereich BS-BB'-B₂S₃-B₂MS₂)

Zur weiteren Verifizierung des Konzepts zur Steuerung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten über ein Glaskeramik-Komposit (Beimengung einer kristallinen Phase inkorporiert in einer Glasmatrix derselben Koexistenz-Bereiche) wurde der ausgewählte Koexistenz-Bereich BS-B₂S₃-BB'-B₂MS₂ (3) aus dem Lotbasis-System BB'MS untersucht. Hierbei zeigt sich, entsprechend in Abbildung 5-20 dargestellt, ein analoges Verhalten des thermischen Ausdehnungskoeffizienten wie im oben dargestellten System entsprechend Abbildung 5-17. In der Abbildung 5-20 werden jedoch die Ausdehnungskoeffizienten an der gesinterten Glaskeramik-Komposite dargestellt. Der vorhandene Anteil an glasiger Grundmatrix ist aufgrund der klar erkennbaren Transformationstemperatur T_g in den Dilatometer-Kurven leicht zu erkennen. Die additive Auswirkung der Beimengung der kristallinen BS-Phase auf den thermischen Ausdehnungskoeffizienten wird erneut deutlich. Die reine Glasmatrix (GM) ohne Beimischung an der kristallinen Phase BS zeigt einen deutlichen Transformationsbereich. Mit zunehmendem Anteil der kristallinen BS-Phase in der Glasmatrix wird dieser Bereich immer kleiner bis zu seinem

vollständigen Verlust bei der reinen kristallinen Phase. Mittels dieser Methode lässt sich somit auch quantitativ anzeigen, wie viel Restglas in den gebildeten Glaskeramik-Kompositen (GKK) noch vorhanden ist.

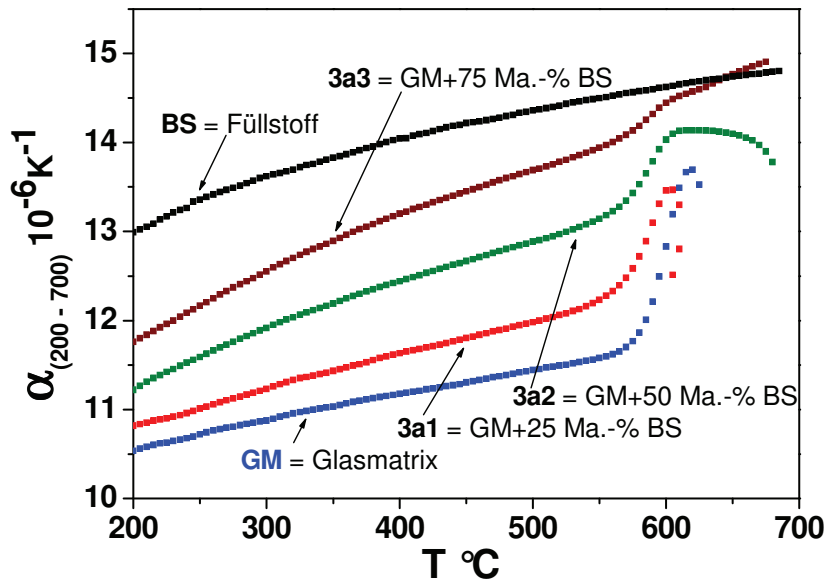


Abb. 5-20. Dilatometrische-Kurven Glaskomposit aus dem ausgewählten Koexistenz-Bereichs BS-BB'-B₂S₃-B₂MS₂ (3). Gesinterte GKK.

Mit der unten dargestellten Abbildung 5-21 wird noch einmal die Linearität der thermischen Ausdehnungskoeffizienten in einem Glaskeramik-Komposit bestätigt, welches nur bei der Verwendung einer in der vorliegenden Umgebung als inert anzusehenden kristallinen Kompositkomponente zu erwarten ist.

Damit ist die Steuerung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten mit Glaskeramik-Kompositen bewiesen. Für beliebigen gewünschten thermischen Ausdehnungskoeffizienten lässt sich dieses Konzept am besten eignen.

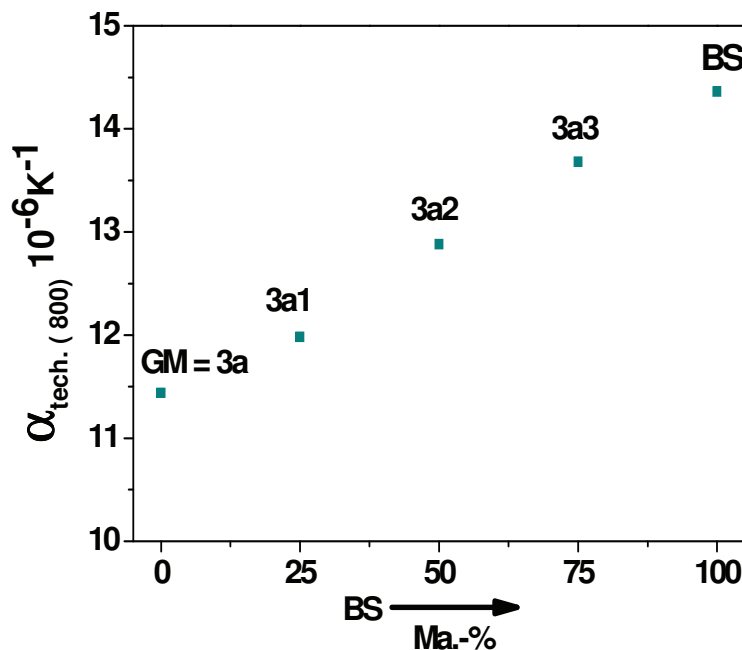


Abb. 5-21. Lineare Korrelation des thermischen Ausdehnungskoeffizienten in Abhängigkeit der beigemischten kristallinen BS-Phase. Ausgewählter Koexistenz-Bereich BS-BB'-B₂S₃-B₂MS₂ (3).

5.2.3. Qualitative Untersuchungen am glaskeramischen Verbundwerkstoffe im kristallinen bzw. Teilkristallinen Zustand (Röntgenbeugung; Lichtmikroskopie und REM-EDX-Untersuchungen)

Röntgenbeugungsanalyse

Zunächst wurden hierbei alle Gläser und Glaskeramik-Komposite (GKK) bei ihren entsprechenden Kristallisationstemperaturen (siehe jeweilige thermische Behandlung), 100 h ausgelagert und kristallisiert. Die thermische Behandlung zur Ausbildung von kristallinen bzw. teilkristallinen Glaskompositen ist Kapitel 4 zu entnehmen. Eine Auflistung des jeweilig gebildeten kristallinen Phasenbestandes ist der Abbildungen 8-2a-j im Anhang zu entnehmen. Die BMS₃ Phase konnte bislang in der XRD-Analyse nicht nachgewiesen werden. Alle anderen auftretenden binären und ternären Phasen (MS; BS₂; B₂S₃; B₃S₅; B₅S₈, BS, BMS, B₂MS₂ und B₃MS₂) im Lotbasis-System BMS stimmen mit den Analysen überein, jedoch mit kleinen Verunreinigungen. Dies liegt vermutlich an der Ungenauigkeit bei der Einwaage der Rohstoffkomponenten. Die BM₂S₂ Phase wurde nach der oben beschriebenen thermischen Behandlung nicht durchkristallisiert (siehe Abbildung 5-15) und demzufolge konnte ein Nachweis mittels XRD-Daten nicht vorgenommen werden.

Die Untersuchung des Phasenbestands Glaskeramik-Komposite (GKK) aus dem ausgewählten Koexistenz-Bereichen BS- B_2S_3 - B_2MS_2 (1) erfolgte wie im Kapitel 4, Abschnitt 4.1.3 beschrieben mit einem Pulverdiffraktometer. Abbildung 5-22 zeigt die Röntgenstrukturen der kristallisierten GKK mit unterschiedlichem Massenverhältnis zwischen dem eingesetzten kristallinen Füllstoff BS und der Glasmatrix B_2MS_2 im ausgewählten Koexistenz-Bereich. Diese Ergebnisse zeigen, dass alle GKK mit einer Beimischung an BS-Gehalt von 25 bis 75 Ma.-% (1a1, 1a2, 1a3) vollständig durchkristallisiert erscheinen. Es wird deutlich, dass die Intensität der BS-Phase der GKK 1a1 jedoch im Vergleich zu GKK 1a2 und 1a3 gering ist. Bei einer Abschätzung kommt man aber zu dem Entschluss, dass die BS-Phase mit hoher Wahrscheinlichkeit als Hauptphase vorliegt, da der zur BS Phase zugehörige Hauptreflex mit maximaler Intensität vorliegt. Nach einer zusätzlichen Zugabe an BS-Phase bildet sich ergänzend zu den konstitutionellen Phasen B_2S_3 und B_2MS_2 eine geringe Menge an B_2S Phase aus. Die Bildung von BS als Hauptphase nach der Kristallisation bei 950 °C für 100 h wurde bei allen untersuchten GKK (1a1, 1a2, 1a3) beobachtet; man beobachtet stärkere Peaks der BS Phase bei der Zusammensetzung 1a3, während bei der Probe 1a1 eine stärkere Ausbildung der B_2MS_2 Phase zu sehen ist.

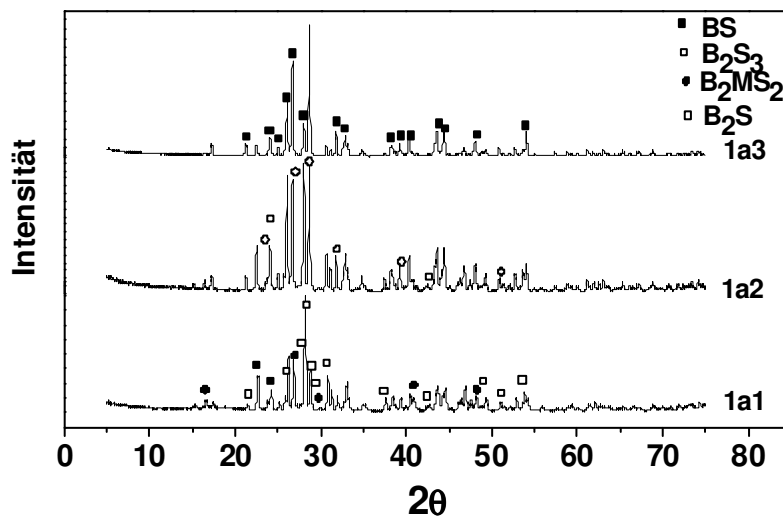


Abb. 5-22. Röntgenstrukturen der kristallisierten Glaskeramik-Kompositen mit unterschiedlichem Massenverhältnis zwischen kristallinem Füllstoff BS und der Glasmatrix B_2MS_2 im ausgewählten Koexistenz-Bereichs BS- B_2S_3 - B_2MS_2 (1).

Ähnlich wie in Abbildung 5-22 sind in Abbildung 5-23 die Röntgenbeugungsstrukturen der GKK 3a1, 3a2 und 3a3 aus dem ausgewählten Koexistenz-Bereich BS-BB'-B₂S₃-B₂MS₂ (**3**) des Lotbasis-Systems BB'MS dargestellt. Hierbei ist analog wie in Abbildung 5-22 bei Zugabe an der BS-Füllstoff Phase in die Glasmatrix und nach vollständige Durchkristallisation des GKK's, die konstitutionelle Phase (BS, BB', B₂S₃, B₂MS₂) innerhalb des beabsichtigten Koexistenz-Bereiches gebildet werden; auch wird ersichtlich, dass die BS Phase als Hauptphase auftritt. Entsprechend den aufgezeigten Abbildungen 5-22 und 5-23 ist festzustellen, dass erwartungsgemäß die Identität der beigemischten BS Phase erhalten geblieben ist und somit auch als bestimmender Schritt der linearen Korrelation bei der Steuerung der Ausdehnungskoeffizient erklärt werden kann.

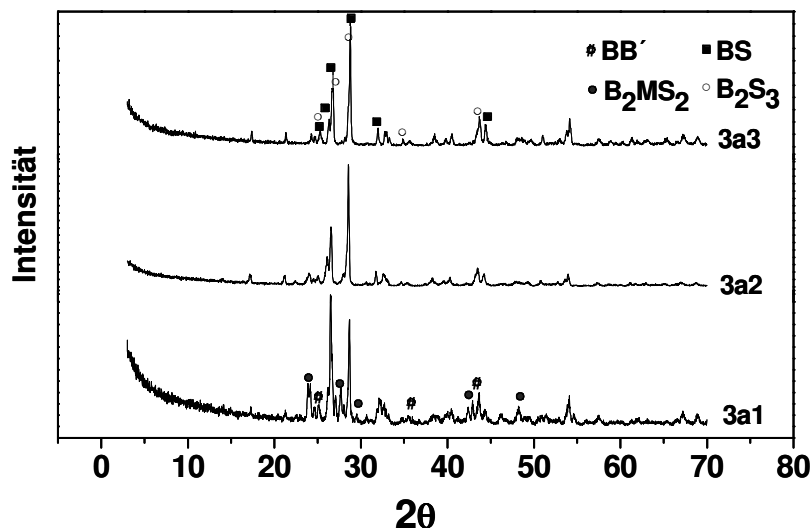


Abb. 5-23. Röntgenstrukturen der kristallisierten Glaskeramik-Kompositen mit unterschiedlichem Massenverhältnis zwischen kristallinem Füllstoff BS und der Glasmatrix B₂MS₂ des ausgewählten Koexistenz-Bereichs BS-BB'-B₂S₃-B₂MS₂ (**3**).

REM-EDX und lichtmikroskopische Untersuchungen

Zur halbquantitativen Analysen mittels REM-EDX wurden die GKK 1a1, 1a2 und 1a3 des Lotbasis-Systems BMS bzw. die GKK 3a1, 3a2 und 3a3 des Lotbasis-Systems BB'MS im gesinterten Zustand untersucht (siehe T(t)-Diagramm Abb. 4-10). Die REM-EDX Untersuchungen zeigen, wie in Abbildung 5-24 für die Probe GKK 1a1 einen höheren Anteil an Glasphase im Vergleich zur Probe GKK 1a3, bei welcher der Anteil an kristalliner Phase überwiegt.

Die Ergebnisse einer lichtmikroskopischen Untersuchung an den GKK 3a1, 3a2 und 3a3 sind in Abbildung 5-25 dargestellt. Hierbei ist ein zunehmender Anteil an BS Phase in die GKK ausgehend von 3a1 bis 3a3 ersichtlich. Diese Ergebnisse unterstützen nicht nur die Annahme einer perfekten Homogenisierung der GKK sondern auch, dass das Konzept zur Steuerung des Ausdehnungskoeffizienten durch die zugegebene BS Phase den entscheidenden Prozessschritt darstellt.

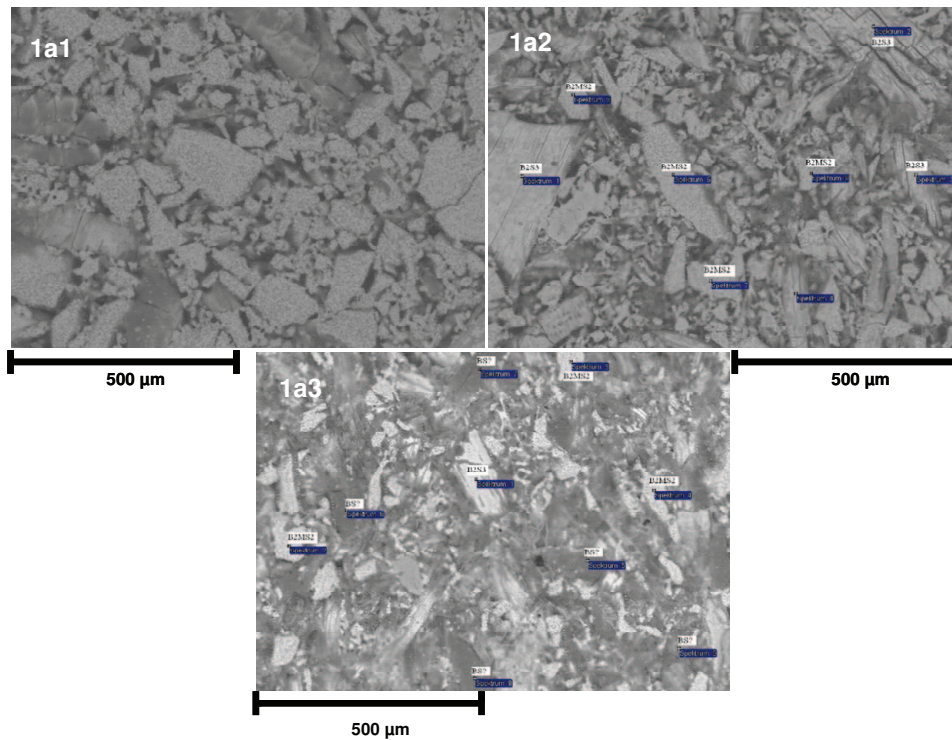


Abb. 5-24. REM Analyse GKK 1a1, 1a2 und 1a3. Auflösung: 500 µm. (Hier haben die kleine blauen und weißen Beschriftungen auf Bild 1a2 und 1a3 keine Bedeutungen)

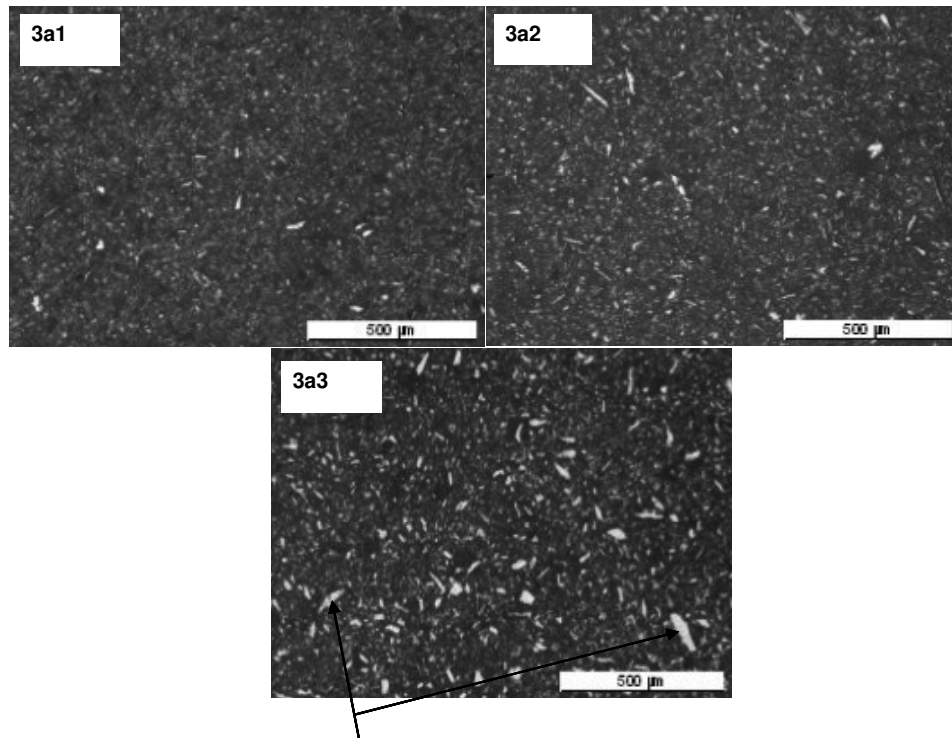
**Kristalline BS Phase**

Abb. 5-25. Lichtmikroskopische Untersuchung an den kristallisierten GKK 3a1, 3a2 und 3a3. Auflösung: 500 µm.

6. Untersuchungen zur Steuerung der Fließfähigkeit; Füge- und Auslagerungsversuche

6.1. Vergleich der modellierten und experimentellen Viskositätskurven

Zu Beginn der Betrachtungen der Viskosität abhängigen Fließfähigkeit wurde wie in der Abbildung 6-1 am Beispiel einiger Zusammensetzungen im ternären Lotbasis-System BMS, sowie dem binären System $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ und den generierten konstitutionelle Glaszusammensetzungen das Viskositätsverhalten mit dem Programm SCIGLASS® nach dem Modell von Priven berechnet. Hier zeigt die Zusammensetzung BB' das niedrigste Viskositätsverhalten. Zum höheren Viskositätsverhalten setzen sich die Glaszusammensetzungen 2a, 3a und 2c bis hin zur B_2S_3 Zusammensetzung mit der größten Viskosität.

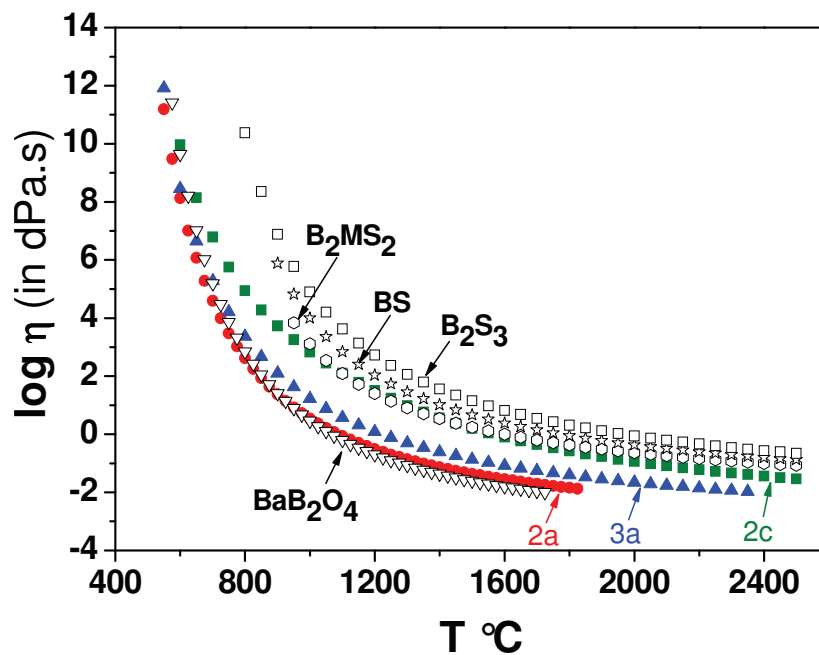


Abb. 6-1. Modellerte Viskositätskurven der generierten Glaszusammensetzungen (GM).

Vergleich zwischen der modellierten und der experimentell bestimmten temperaturabhängigen Viskositätskurven für die Glaszusammensetzungen 2a und 3a.

Die experimentelle Bestimmung der temperaturabhängigen dynamischen Viskosität wurde wie im Kapitel 4 beschrieben für die Glaszusammensetzungen 2a und 3a durchgeführt. Die Ergebnisse und deren Vergleich mit den modellierten Werten von SCIGLASS® sind in Abbildung 6-2a bzw. Abbildung 6-2b dargestellt. Die gemessenen Viskositätswerte wurden linearisiert und dann anschließend mit der Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) Gleichung dargestellt. Es ist auffallend, dass die linearisierten gemessenen Werte von den modellierten Werten stark abweichen, im Besonderen bei dem Viskositätsniveau $\eta > 10^7$ dPa·s bzw. bei dem Balkenbiegeviskosimeter vermessenen Bereich und bei der Transformationstemperatur-Bereich von $\eta = 10^{13}$ dPa·s. Bei dem Rotationsviskosimeterbereich weichen die modellierten Werte von der linearisierten nicht stark ab. Diese deutliche Abweichung der linearisierten Werte gegenüber den modellierten Werten kann eventuell darauf zurückgeführt werden, dass bei den modellierten Werten auf Grund von Auswertungen von Datensammlungen das Ergebnis letztendlich stark beeinflusst wird und somit falsche Werte liefert. Das auf Datensammlung basierende Modell (SCIGLASS®) ist dadurch für die hier entwickelten Gläser nicht geeignet.

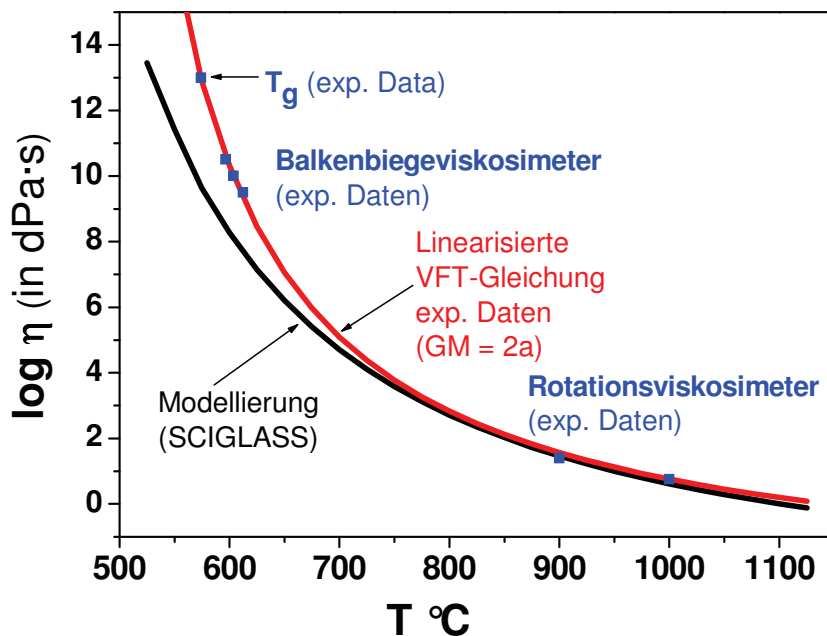


Abb. 6-2a. Vergleich der gemessenen, linearisierten und der modellierten Viskositätsdaten (GM = 2a).

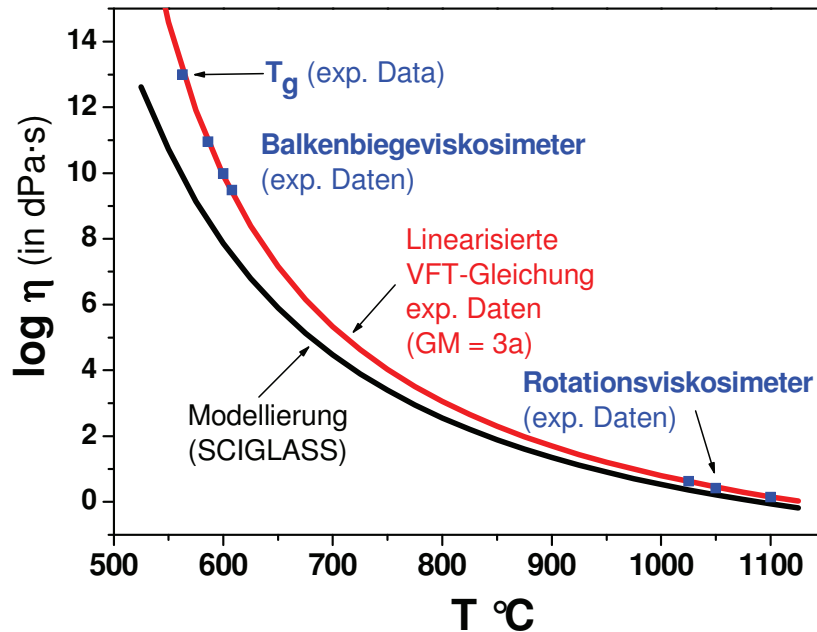


Abb. 6-2b. Vergleich der gemessenen, linearisierten und den modellierten Viskositätsdaten (GM = 3a).

Beim Vergleich der dargestellten Viskositätskurven zwischen den Proben 2a und 3a ist der Einfluss von MgO bei einer Zugabe von 1 mol.-% bei der Probe 3a kaum festzustellen.

6.2. Steuerung der Fließfähigkeit bzw. Anpassung der Füge­temperatur

6.2.1. Effekt einer dispersen Phase

Am Beispiel der niedrigviskosen Glaszusammensetzung 2a mit einem Eutektikum bei 875 °C wurde das Viskositätsverhalten des gebildeten Glaskeramik-Komposites mit der Gleichung 4-9 berechnet. Wie in Kapitel 3, Abschnitt 3.3 dargestellt, kann die Viskositätskurve eines gebildeten Glaskeramik-Komposites vorher gesagt werden. In Abbildung 6-3 ist das zu erwartende Viskositätsverhalten der gebildeten Glaskeramik-Komposite bei Variation des Massenverhältnisses der zugefügten BS-Phase zur Glasmatrix dargestellt. Die Probe 2a enthält keine BS-Phase, wogegen die Probe 2a3 einen Massengehalt von 75 Ma.-% an kristalliner BS-Phase aufweist. Eine zu erwartende Zunahme der Viskosität bei zugefügter kristalliner Feststoffphase wird in der Darstellung verdeutlicht.

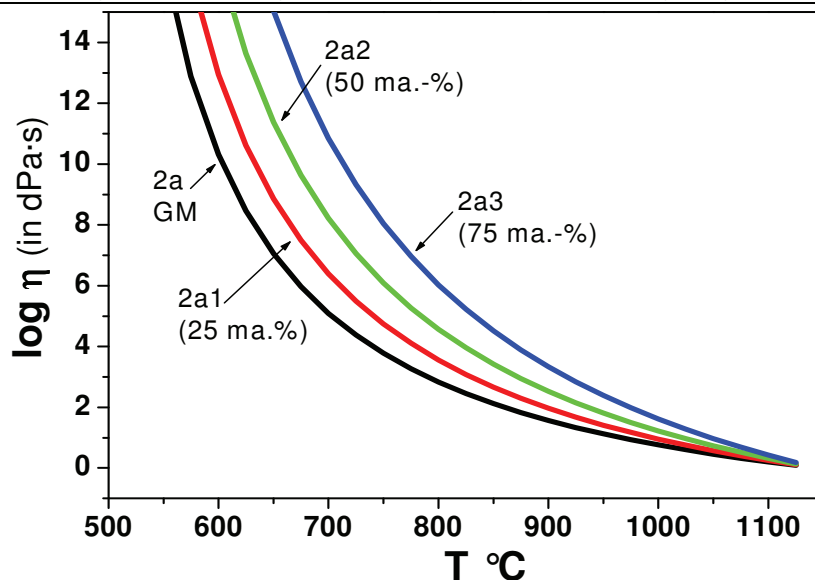


Abb. 6-3. Berechnete Viskositätskurven aus der gemessenen Glaskeramik-Kompositen (GKK) mit Variation des Massenverhältnisses ($GM = 2a$). Hier wurde die Viskositätskurve mit der Gleichung 4-9 berechnet.

6.2.2. Untersuchung der Steuerung der Fließfähigkeit durch Zumischung von Phasen als Flussmittel in das Lotmaterial

Wie schon im Kapitel 3., Abschnitt 3.3.3 erwähnt worden ist, besteht eine evtl. erfolgreichere Maßnahme zur Erhöhung der Fließfähigkeit eines GKK's durch Zugabe einer zusätzlichen fließfähigeren Glasmatrix. Bei einem ursprünglichen System mit höherer Füge­temperatur kann durch Beigabe einer Glasmatrix wie z.B. aus den niedrigviskosen, über Eutektika unterhalb von 700 °C verfügenden, binären Systemen wie z.B. $\text{CaO-V}_2\text{O}_5$, $\text{MgO-V}_2\text{O}_5$ und $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ die Füge­temperatur gesenkt werden. Erfahrungsgemäß lassen sich die Füge­temperaturen eines Glaspulvers aus den oben in Abschnitt 4.1.3 dargestellten Viskositätsfixpunkten aus der Erhitzungsmikroskopie ermitteln. Dabei entspricht der Halbkugelpunkt der Füge­temperatur. Diese liegt bei einem Viskositätsniveau zwischen 4 und 6 dPa·s. Am Beispiel des GKK's 1a1 wurde schrittweise in Massenprozent eine ZGM in das GKK 1a1 inkorporiert, um die Füge­temperatur zu reduzieren. In Abbildung 6-4 ist die massive Senkung der Füge­temperatur in Abhängigkeit von einer zusätzlich eingebrachten Glasmatrix $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (II) dargestellt; eine Zugabe von 10 Ma.-% der ZGM bewirkt eine Senkung der Füge­temperatur um ca. 300 K.

In einer ähnlichen Abbildung (Abbildung 6-5) beobachtet man ebenso eine Senkung der Füge­temperaturen nach Zugabe an ZGM.

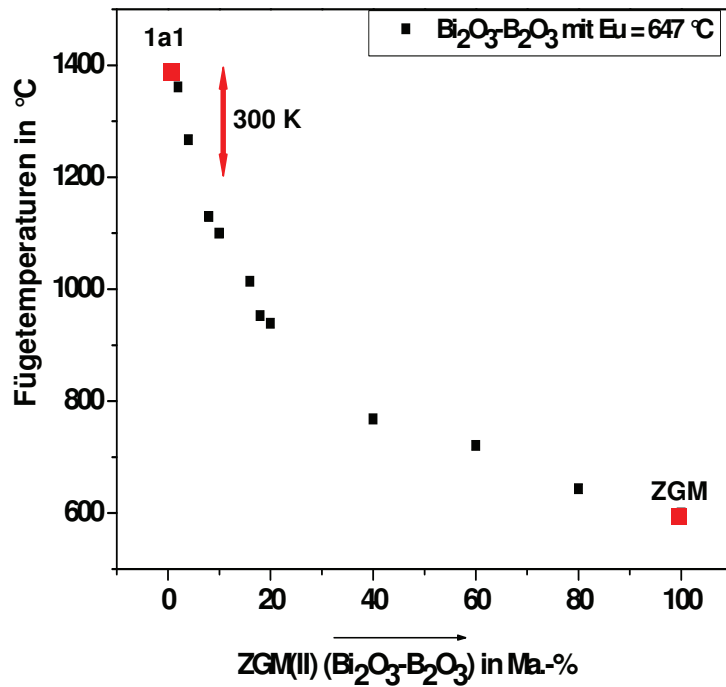


Abb. 6-4. Füge- und Auslagerungstemperaturen in Abhängigkeit von ZGM (II) $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (II).

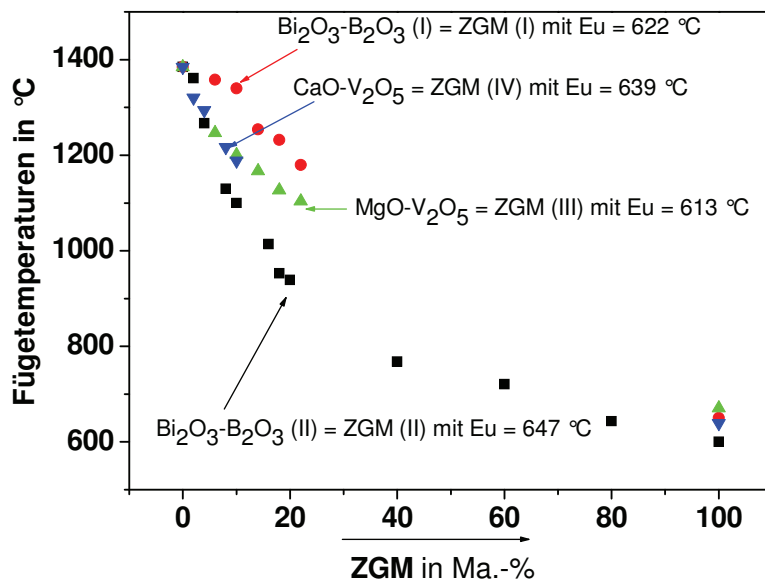


Abb. 6-5. Füge- und Auslagerungstemperaturen in Abhängigkeit von ausgewählten ZGM (I, II, III und IV).

6.2.3. Füge- und Auslagerungsversuchen

Die Füge- und Auslagerungsversuche wurden wie im Kapitel 4, Abschnitt 4.1.3 an sogenannten Sandwichproben (siehe Abbildung 4-7 auf Seite 50). Abbildung 6-6 zeigt das den Proben auferlegte Temperaturprofil beim simulierten Fügeprozess. Alle Füge- und Auslagerungsversuche werden bei einer langsamen Heiz- bzw. Abkühlrate von 2 K/min durchgeführt. Die Haltestufe bei ca. 400 °C dient dazu den zugesetzten organischen Binder auszubrennen. Danach werden die Proben während ihrer spezifischen Fügezeit (F_Z) auf die jeweilige Fügetemperatur gehalten und somit gefügt. Anschließend werden sie entweder direkt auf Raumtemperatur abgekühlt oder zunächst ausgelagert und danach abgekühlt.

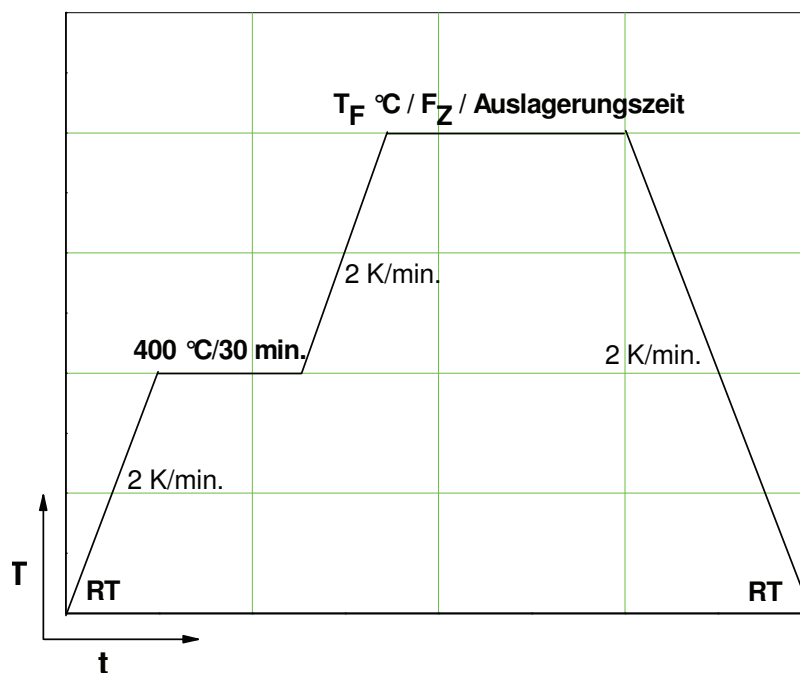


Abb. 6-6. T(t)-Diagramm der Füge- und Auslagerungsversuche.

Lotbasis-System BaO-B₂O₃-MgO-SiO₂ (BB' MS mit niedrigem Eutektikum)

Glasmatrizen und Glaskeramik-Kompositloten wurden aus dem Lotbasis-System BaO-B₂O₃-MgO-SiO₂ entwickelt. Die entwickelten Lotmaterialien wurden zu einer Paste aufbereitet und mittels eines Dispensers auf der Sandwichprobe aufgetragen. Danach wurden zunächst Füge- und anschließend Auslagerungsversuche an den zuvor präparierten Sandwichproben durchgeführt. Abbildung 6-7 zeigt erhitzen- und mikroskopische Aufnahmen am Halbkugelpunkt der verwendeten Glasmatrizen 3a,

3b und 3c. Es ist ersichtlich, dass der Halbkugelpunkt bei den Lotmaterialien 3a und 3b unter 950 °C liegt. Bei 3c dagegen liegt die ermittelte Fügetemperatur bei ca. 1100 °C. Die den Sandwichproben auferlegte Fügetemperatur ist aber auf unter 950 °C zu begrenzen, da bei höheren Temperaturen eine Chromverdampfung bei dem verwendeten Stahl (Crofer22APU) zu erwarten ist. Zwischen dem chromhaltigen Stahl und dem Glaslot kann es zu unerwünschten Reaktionen, entsprechend einer Korrosion, kommen, welche zu einer Undichtigkeit und damit zum Versagen der Sandwichprobe führen können.

Im speziellen Fall der SOFC 800 °C, entsprechend einer Betriebstemperatur von 800 °C, liegt die erwünschte Fügetemperatur bei 950 °C. Demzufolge sind z.B. die Glasmatrizen 3a und 3b vielversprechend für eine erfolgreiche Fügung.

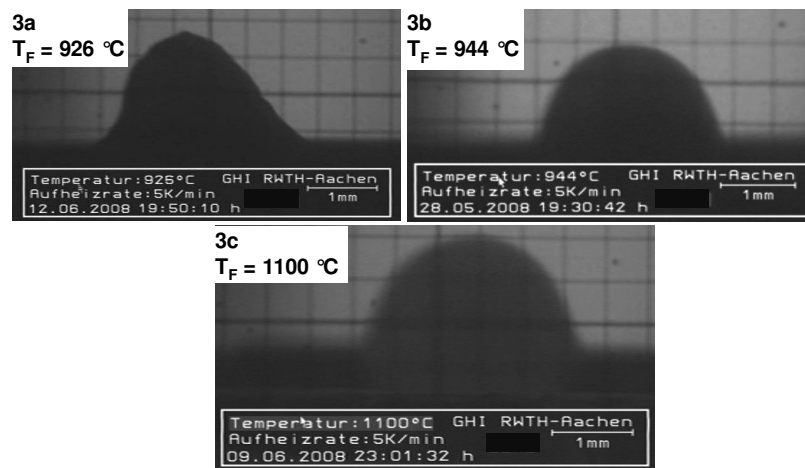


Abb. 6-7. Fügetemperaturen (T_F) der Glasmatrizen 3a, 3b und 3c.

In Tabelle 6-1 sind die Ergebnisse der Fügeversuche an allen entwickelten Gläsern und GKK-Loten im quaternären Lotbasis-System BB'MS dargestellt. Man erkennt deutlich den Einfluss der Korngrößen auf die Dichtigkeit und auf das Absetzverhalten des Fügемaterials bei gleichen Fügetemperaturen. Die Ergebnisse an den GKK-Loten 2a1, 2b2 und 3b1 zeigen deutlich, dass eine Verringerung der Korngröße zu einer Verbesserung der Leckrate führen kann. Allgemein bedeutet dies: Eine Reduzierung der Partikelgröße führt zu einer Verbesserung der Fließfähigkeit. Demzufolge ist eine gute Benetzung der Fügемaterialien an dem Stahl realisierbar. Allgemein sind bei kleinen Partikelkorngrößen eine größere Oberfläche und somit auch eine gute Benetzung zu erwarten. Ein hierbei auftretender zusätzlicher Effekt ist, dass bei reduzierter Partikelgröße auch von einer schnelleren Kristallisation des Glaslots ausgegangen werden kann.

Beispielhaft für den Einfluss der Fügetemperatur zeigt die Probe 2a, dass eine niedrige Fügetemperatur von 850 °C zu einem schlechten Absetzverhalten und somit auch zu einer schlechten Benetzung des Fügемaterials an den Stahl Crofer22APU führt.

Tab. 6-1. Ergebnisse der Fügeversuche alle entwickelten Glas und Glaskeramik-Kompositloten des quaternären Lotbasis-Systems BB'MS.

T_F = Fügetemperatur, F_Z = Fügezeit, WW. = Wechselwirkung.

GM & GKK	T _F (°C)	F _Z (h)	Absetzverhalten	Leckrate (mbar·l·s ⁻¹)		WW. (Stahl/GKK)
				Korngröße		
				< 32 µm	< 20 µm	
2a	850	10	--	< 10 ⁻²		stark
2a1	850	10	Gut	< 10 ⁻⁶	< 10 ⁻⁹	
2b2	950	10	Gut	< 10 ⁻³	< 10 ^{-5/6}	
2c2	950	10	Gut	< 10 ⁻³	< 10 ⁻³	
3b1	950	10	--	< 10 ⁻³	10 ^{-5/6}	
3c1	950	10	--	< 10 ⁻³		

Am Beispiel der Glasmatrix 2a1 wurden die entstehenden Phasen im Glaslot bzw. die Reaktionsschichten an der Grenzfläche zwischen Glaslot und Stahl nach der Fügung beobachtet. Abbildung 6-8 zeigt drei Aufnahmen aus den REM-EDX Untersuchungen am Glaskeramik-Kompositlot 2a1 nach dem Fügeprozess mit unterschiedlichen Auflösungen: **1** = 100 µm; **2** = 20 µm; **3** = 10 µm.

Die Aufnahme **1** in der Abbildung 6-8 zeigt die vorhandene kristalline BS Phase im Glaslot, Aufnahme **2** kennzeichnet die Bariumsilicat-/Borat-Restglasphase. Mit der Aufnahme **3** der gleichen Abbildung wird die Bildung einer Bariumchromat (BaCrO₄) Verbindung an der Grenzfläche illustriert, welche in das Glaslot hinein diffundiert und eine Korrosion bewirkt, welche zu einer Undichtigkeit der Probe führen kann [Pea 2002]. Klar zu erkennen ist die Ausbildung einer Reaktionsschicht.

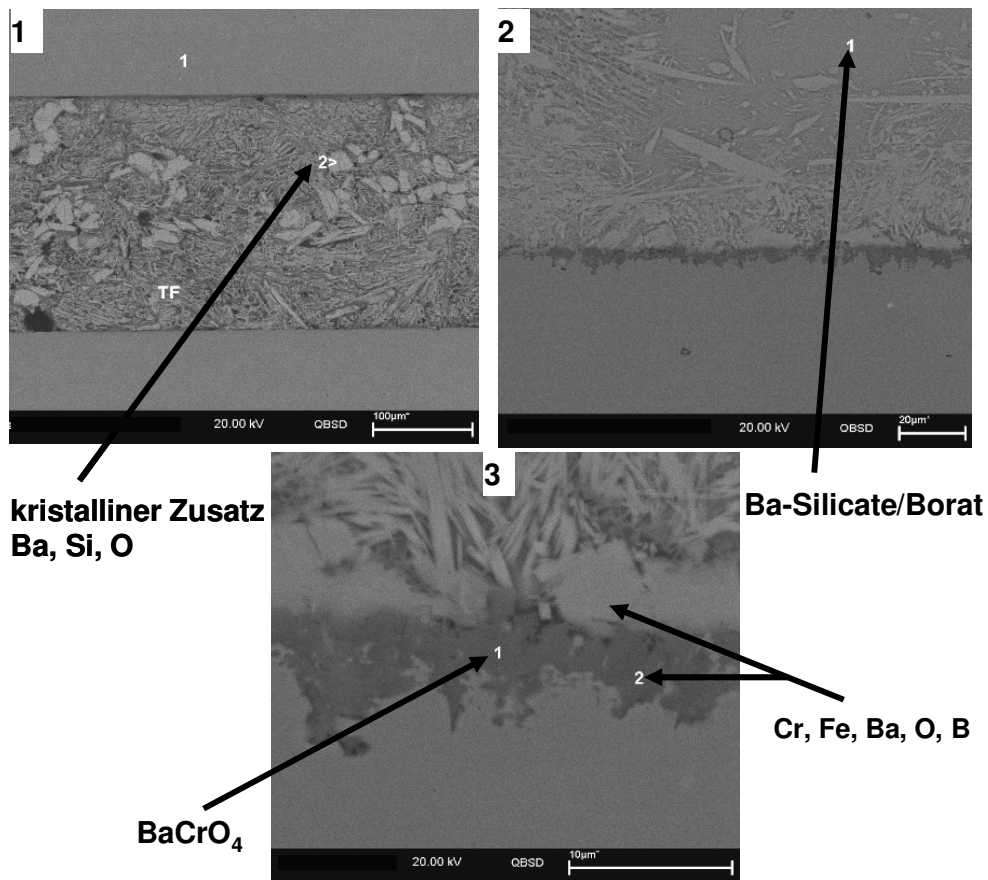
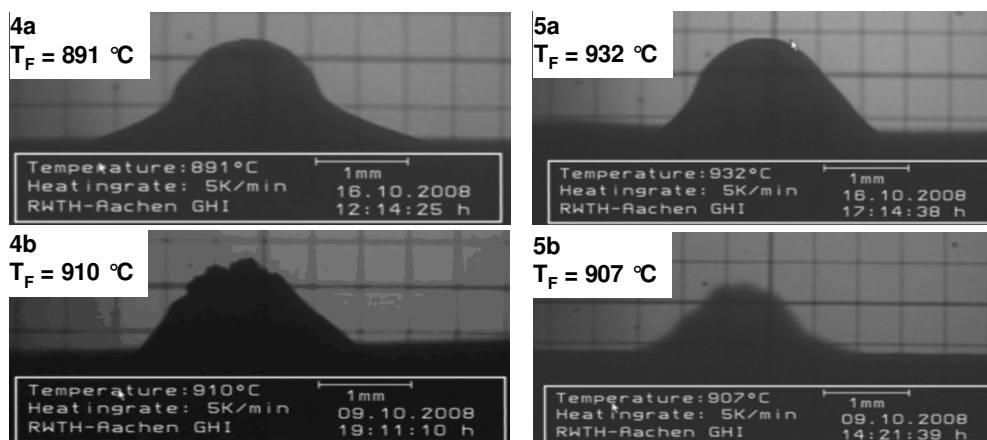


Abb. 6-8. REM-EDX Untersuchung der GKK 2a1 (mit Korngröße < 32 µm) nach dem Fügeprozess (Vergrößerung: **1** = 100 µm; **2** = 20 µm und **3** = 10 µm).

Lotbasis-System $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$

In gleicher Weise wie beim Lotbasis-System BB'MS wurden die Füge temperatures der Glasmatrizen im Lotbasis-System BB'CS ermittelt. Abbildung 6-9 zeigt die erhitzungsmikroskopischen Aufnahmen der Halbkugelpunkte der Glasmatrizen 4a, 4b, 5a und 5b. In dieser Abbildung zeigt die Glasmatrix 4a die niedrigste Füge temperature bei etwa 891 °C, während die Glasmatrix 5a, die höchste Füge temperature von ca. 932 °C besitzt. In diesem System liegen die Füge temperatures allgemein unter 950 °C, was für die Anwendung in der SOFC 800 °C vorteilhaft ist.

Abb. 6-9. Fügetemperaturen (T_F) der Glasmatrizen 4a, 4b, 5a und 5b.

In Tabelle 6-2 sind die Einflüsse der unterschiedlichen Parameter wie Fügetemperaturen, Anzahl der Fügenähte und Fügezeiten auf die Ergebnisse der Dichtigkeit zusammengefasst. Hier sieht man zunächst, dass die Variation der Fügenaht und der Fügezeit kaum einen Einfluss auf die Leckrate hat. Allerdings wird bei unzureichenden Fügetemperaturen eine schlechte Leckrate erwartet (siehe 5a1).

Tab.6-2. Ergebnisse der Fügeversuche alle entwickelte Glas und Glaskeramik-Kompositen des quaternären Lotbasis-Systems BB'CS (Korngröße < 32 μm).

GM & GKK	T_F (°C)	Fügenaht	F_z (h)	Leckrate (mbar·l·s ⁻¹)	WW. (Stahl/GKK)
4a1	900	1	1	< 10 ⁻⁵	stark
		2	10	< 10 ⁻⁶	
5a1	850	2	1	< 10 ⁻⁴	mäßig
	900	2	5	< 10 ⁻⁷	
			10	< 10 ⁻⁸	
5b1	900	2	1	< 10 ⁻⁶	stark
			10		

Am Beispiel der Glasmatrix 5a1 beobachtet man entsprechend Abbildung 6-10 den Einfluss der Auslagerungszeit nach der Fügung der Sandwichprobe auf das Gefüge in der Reaktionsschicht. Nach 1 h Auslagerungszeit (siehe Aufnahme Probe 1) ist eine kleine Bildung einer Reaktionsschicht an der Grenzfläche zwischen Stahl und Lotmaterial zu beobachten. Nach 5 h wird deutlich eine etwa dünnere Reaktionsschicht an der Grenzfläche beobachtet (siehe Aufnahme Probe 2). Nach

ca. 10 h Auslagerungszeit bildet sich die oben beschriebene Ausbildung von Bariumchromat (BaCrO_4) an der Grenzfläche, siehe Aufnahme Probe 3. Das Wachstum der Reaktionsschicht ist im gleichen Bild deutlich zu beobachten.

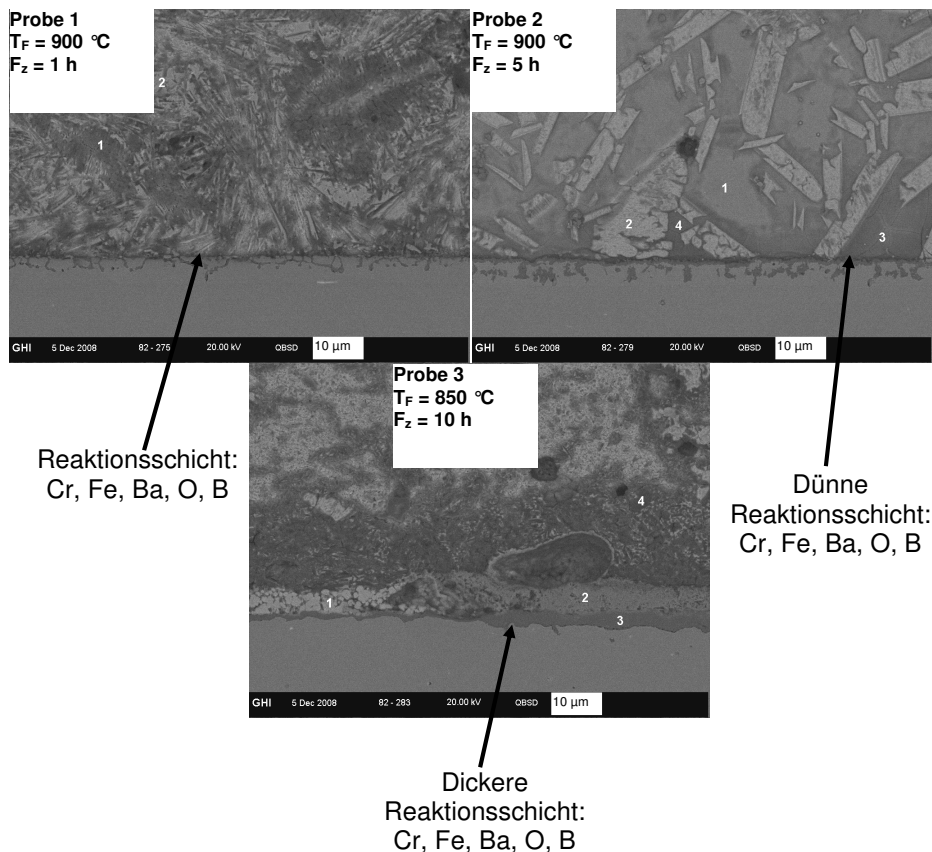


Abb. 6-10. REM-EDX Untersuchung der GKK 5a1 nach dem Fügeprozess. Variation der Fügezeiten: Probe 1 = 1 h; Probe 2 = 5 h und Probe 3 = 10 h.

Lotbasis-System BaO-MgO-SiO_2 mit Zusatz-Glasmatrizen $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (ZGM II)

Wie bisher bei allen Fügeversuchen wurde zunächst die Füge­temperatur der Glasmatrizen ermittelt. Abbildung 6-5 stellt die beiden Glasmatrizen dar. Für die hier dargestellte Ergebnisse in Tabelle 6-3 wurde eine ausgewählten GKK bestehen aus 80. Ma.-% an GKK 1a1 mit einer T_F von ca. 1345 °C und 20 Ma.-% an ZGM (II) bzw. ZGM (III) mit einem Eutektikum von ca. 647 °C untersucht. Hier zeigen die Ergebnisse der Fügeversuche mit der ZGM (II) hervorragende Leckrate von $< 10^{-9}$ mbar·l·s $^{-1}$ bei Füge­temperat­uren zwischen 850 und 900 °C. Bei verminderter Füge­temperatur etwa bei 800 °C ist die Leckrate schlechter bei etwa 10^{-5} mbar·l·s $^{-1}$.

Um Füge Temperaturen unterhalb von 800 °C zu erreichen, z.B. für die SOFC 600 °C muss der Massenanteil an ZGM erhöht werden. Somit sind vermutlich eine Füge Temperatur von 700 °C und ebenso eine hervorragende Leckrate zu erreichen. Analog wie oben beschrieben wurde Fügeversuche mit der ZGM (III) untersucht. Es resultierte bei einer Füge Temperatur von 1050 °C eine schlechte Leckrate von $10^{-4} \text{ mbar}\cdot\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$

Tab. 6-3. Ergebnisse der Fügeversuche GKK 1a1 aus dem Lotbasis-System BMS mit Zugabe an ZGM (II) bzw. ZGM (IV) zur Reduzierung der Füge Temperaturen mit Korngröße < 32µm.

GKK mit Zusatzphase	T _F (°C)	F _Z (h)	Leckrate (mbar·l·s ⁻¹)
80 Ma.-% 1a1 + 20 Ma.-% ZGM (III)	1050	1	< 10 ⁻⁴
80 Ma.-% 1a1 + 20 Ma.-% ZGM (II)	800	1	< 10 ⁻⁵
	850	1	< 10 ⁻⁹
	900	1	< 10 ⁻⁹

Die REM-Analyse in Abbildung 6-11 zeigen Einerseits bei der Probe A eine Reaktionsschicht, die leider aufgrund des Schichtdicken sich nicht identifizieren lässt. Ersichtlich sind die kristalline BS-Phase, die Glasmatrix bestehend aus Ba, Mg und Si sowie eine Mischung aus Ba, Mg, Si, Bi und O. Andererseits beobachtet man bei der Probe B die Bildung einer Reaktionsschicht an der Grenze. Diese Reaktionsschicht besteht aus Mg, Si, Cr, O und Mn. Die Bildung von BaCrO₄ an der Grenzfläche, welche in den meisten Fälle zur Korrosion führt, findet hier nicht statt. Das Barium bildet schnell aufgrund seiner Affinität zu Vanadat einer Bariumvanadat-Phase. Hier bilden sich auch eine Magnesiumsilicat- sowie eine Magnesiumbariumsilicat-Phase.

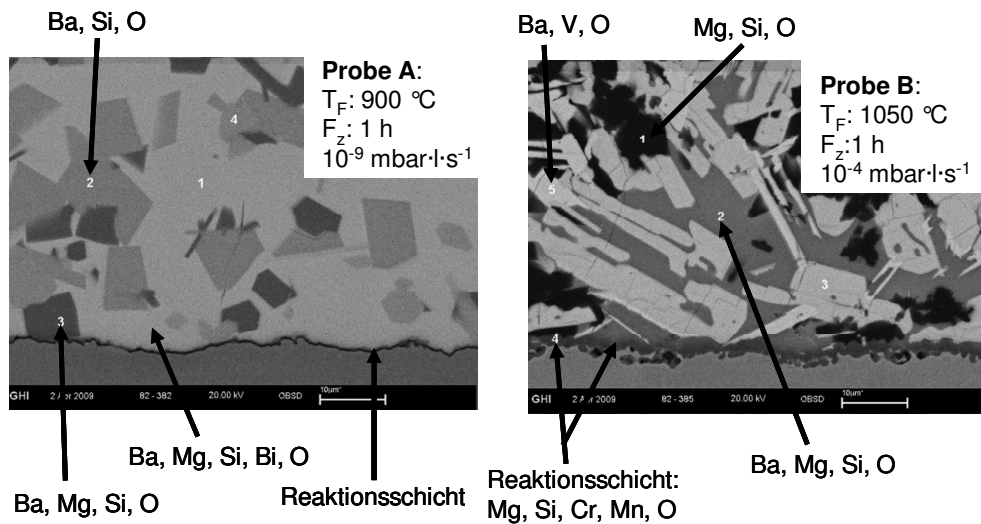


Abb. 6-11. REM-EDX Untersuchung der GKK 1a1 mit den Zusatzphasen $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ und $\text{MgO-V}_2\text{O}_5$ nach dem Fügeprozess. Fügetemperatur 900 °C bei A bzw. 1050 °C bei B. Leckrate $10^{-4}\text{ mbar}\cdot\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$ bei B bzw. $10^{-9}\text{ mbar}\cdot\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$ Fügezeit von 1 h.

7. Zusammenfassung

In der Fügetechnologie gewinnt der Einsatz von Verbundwerkstoffen basierend auf Glas, Glaskeramik (GK) und Glaskeramik-Komposit (GKK) zunehmend an Bedeutung. Die Entwicklung zu den heute einsetzbaren bezüglich Ausdehnungskoeffizient und Fließfähigkeit optimierten Glaskeramik-Kompositen (GKK) liegen in ihrer immer weiter geforderten Multifunktionalität an das Fügematerial. Einerseits soll z.B. eine gute Haftung der Fügepartner, eine gute Fließfähigkeit des Fügемaterials beim Fügeprozess, eine gute elektrische Isolierung und mechanische Festigkeit auch bei zyklischer thermischer Belastung, andererseits eine schnelle und kostengünstige Materialauswahl in der Entwicklungsphase getroffen werden.

Am Beispiel des komplexen Systems beim Fügen von SOFC-Komponenten wurde in der vorliegenden Arbeit gezeigt, dass unter Einsatz von wissensbasierten Werkzeugen und thermodynamischen Kenntnissen ein Stoffsystem auf die zu fügenden Werkstoffe zugeschnitten werden kann, dass unter den gegebenen technischen Voraussetzungen beim Einsatz der SOFC, Temperaturen von 600 bis 800 °C, Betrieb unter wechselnden oxidierenden und reduzierenden Atmosphären bei hoher thermischer Zyklrierbarkeit und hohen Anforderungen an die Dichtigkeit funktionsfähig bleibt.

Um diesen oben geschilderten Herausforderungen Genüge zu tun, wurden bezüglich der thermomechanischen Eigenschaften der Ausdehnungskoeffizient des Fügемaterials und der Fließfähigkeit des Lotes beim Fügeprozess neue Konzepte entworfen und durch Fügeversuche an Sandwichproben der SOFC-Komponenten überprüft.

Ausgangspunkt war ein bekanntes Konzept basierend auf Glas und Metall. Hierbei wurde durch Zumischung einer Metallphase in die Glasmatrix der Ausdehnungskoeffizient gesteuert. Das neu entworfene Konzept basiert auf Glas als Matrix und einer kristallinen Phase als Füllstoff. Hierbei stellte es sich als entscheidend heraus, dass die kristalline Phase und die Glasmatrixzusammensetzung aus demselben thermodynamischen Koexistenz-Bereich des ausgewählten Lotbasis-Systems stammen. Die Glasmatrix wurde so ausgewählt, dass sie gegenüber der kristallinen Füllstoffphase eine niedrigere Schmelztemperatur besitzt, während die kristalline Phase mit einem höheren Ausdehnungskoeffizienten allein zu Steuerung des Ausdehnungskoeffizienten im Verbund zwischen den zu fügenden Werkstoffen und dem Fügемaterial dient. Durch additive Beimischung einer einzigen kristallinen Phase in die ausgewählte Glasmatrix wird gezielt der Ausdehnungskoeffizient des Lotmaterials dem des Verbundwerkstoffes angepasst.

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, durch Beimischung einer kristallinen Bariumsilicatphase (BS) in dem ausgewählten Glasbasis-System BaO-MgO-SiO_2 ,

aus demselben Koexistenz-Bereich der Ausdehnungskoeffizient (im Bereich zwischen 9 und $15 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$) in Abhängigkeit der Variation der Massenverhältnisse der zugemischten kristallinen BS-Phase zu erzielen.

Die zuvor mittels wissenschaftlicher Werkzeuge identifizierten konstitutionellen Phasen in den Glaszusammensetzungen wurden zum strukturellen Nachweis über XRD-Analysen bestätigt.

Um entsprechend den Applikationsbedingungen eine homogene Verteilung der multikomponentigen Phasen zu erreichen, wurde ein neues Konzept zur Steuerung der Fließfähigkeit entwickelt. Der erste Ansatz, multikomponentige Lotbasis-Systeme mit niedriger Liquidustemperatur zu bilden, war aufgrund der Auswahl des Lotbasis-Systems extrem eingeschränkt.

Beim zweiten Ansatz wurde analog zur Anforderung an den angepassten Ausdehnungskoeffizienten durch den Zusatz von Phasen mit niedriger Liquidustemperatur eine erhebliche Verbesserung der Fließfähigkeit erreicht. Die dem multikomponentigen Lotbasis-System beigefügte niedrigschmelzende Phase besitzt eine als „Schmiermittel“ zu bezeichnende Eigenschaft. Somit konnte eine massive Absenkung der Füge­temperatur in dem zuvor entwickelten GKK erreicht werden.

Die zur Reduzierung der Füge­temperaturen von bis zu 300 K zum Einsatz gekommenen niedrig schmelzenden Phasen, schon bei einem Zusatz von 10 Ma.-% , stammen aus den Systemen $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{CaO-V}_2\text{O}_5$, $\text{MgO-V}_2\text{O}_5$.

Um eine detailliertere Aussage zu den Fließfähigkeiten zu bekommen, wurde die mit diesem Begriff eng verbundene dynamische Viskosität mittels experimenteller Methoden wie Rotationsviskosimetrie und Balkenbiegeviskosimetrie gemessen und mit den Berechnungen von Datensätze wie SCIGLASS[®] verglichen. Eine erhebliche Differenz der berechneten Ergebnisse im Vergleich zu den experimentellen Untersuchungen zeigte sich vor allem im hochviskosen Bereich, während im niedrigviskosen Bereich eine gute Übereinstimmung mit den rotationsviskosimetrischen Daten zu beobachten war.

Aufgrund der bei Langzeitversuchen unter hohen Temperaturen geforderten Stabilität der mechanischen Eigenschaften kommt dem Kristallisationsverhalten des Glaslotmaterials eine große Bedeutung zu. Um das relativ Kristallisationsverhalten eines Glases abschätzen zu können, wurden die Ansätze nach Weinberg- und Hrubý, welche die Glasstabilität bzw. die Fähigkeit zur Glasbildung gegenüber der Kristallisation eines Glases beschreiben, angewendet. Es zeigt sich deutlich, welche Gläser am schnellsten bzw. langsamsten kristallisierten.

Abschließend wurden mittels wissenschaftlicher Werkzeuge mit den entwickelten Glaskeramik-Komposite (GKK) am Beispiel der Fügung von SOFC 800 beziehungsweise SOFC 600 gute bis hervorragende Ergebnisse bzgl. der Dichtigkeitswerte ($10^{-4} - 10^{-9} \text{ mbar}\cdot\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$) erzielt.

8. Summary

In the joining technology, composite materials based on glass, glass ceramics (GC) and glass ceramic composites (GCC) become more and more important. Due to the increasingly required multi-functionality of the sealant material (for e.g. coefficient of expansion, flow ability, etc...), the developed sealant material used today is based on glass ceramic composites. With these, a good adhesion of the joining components, a good flow ability of the sealant material during the joining process and a good electrical insulation and mechanical strength have to be achieved.

The joining process has to take place at temperatures $< 900\text{ }^{\circ}\text{C}$. The operation conditions of the SOFC are: $600 - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ under oxidizing as well as reducing atmospheric conditions. The present Thesis shows that, based on the use of database and thermochemical methods, sealing materials can be swiftly adjusted to all process and operation requirements.

In order to do this especially, with regards of the thermo-mechanical properties of the developed sealant material (coefficient of expansion and flow ability) during the joining process, a new concept has been designed. Joining tests have been achieved on sandwich samples.

The starting point of this new concept is a metal/glass matrix composite where the coefficient of expansion was controlled by dispersing a metal phase in the glass matrix.

The newly developed concept is based on glass as a matrix and a crystalline phase as a filler material. It is essential that the crystalline phase and the glass matrix composition consist of the same thermodynamic co-existence area of the selected oxide base system. Here, the glass matrix has a lower liquidus temperature compared to the crystalline filler material, while the crystalline phase which consist of a higher coefficient of expansion is used alone to tailor the coefficient of expansion of the joining material. By incorporating a single crystalline phase into the selected glass matrix, the coefficient of expansion of the sealant material matched the value of the joined material component.

In this work and on this approach, it has been shown that by incorporating the crystalline filler material barium silicatphase (BS) based on the system BaO-MgO-SiO_2 into the selected glass matrix consisting of the same co-existence area from the selected oxide system, the coefficient of expansion would be tailored in the range of 9 to $15 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ depending on the variation of the mass ratio of the BS-crystalline phase.

The previous constitutional phases of the glass ceramic composite from the glass compositions by means of knowledge-based tools have been identified by the XRD analysis.

In order to achieve a homogeneous distribution of multi-component phases according to the application conditions, a new approach to tailor the flow properties of the sealant material was proposed.

First, multi-component oxide systems were used of low possessing liquidus temperature. This strategy is, however, limited to very narrow compositional ranges.

In the second approach, a significant improvement of the flow ability of the developed sealant material was achieved. Hereby, phases with low liquidus temperature were added into the previously developed glass ceramic composite. This above described low melting oxide phase reacted as a "lubricant". Thus, a massive decrease of the joining temperature for the previously developed GCC was achieved. Here, the reduction of the joining temperatures of up to 300 K has been obtained by using a low-melting phase based on the oxide system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$.

In addition, experimental measurements which were closely associated to the concept of dynamic viscosity such as rotation and beambendingviscosimetry were achieved.

In the long-term tests at operating temperature, the crystallization behavior of the developed sealant materials becomes importance. To estimate the relative crystallization behavior of glass, two approaches (by Weinberg and by Hrubý), which describing the glass stability against crystallization and the glass formationability, respectively were used.

The developed glass ceramic composites (GCC) used as sealant material in the SOFC 800 as well as SOFC 600 reached a good tightness values (10^{-4} - 10^{-9} mbar·l·s⁻¹).

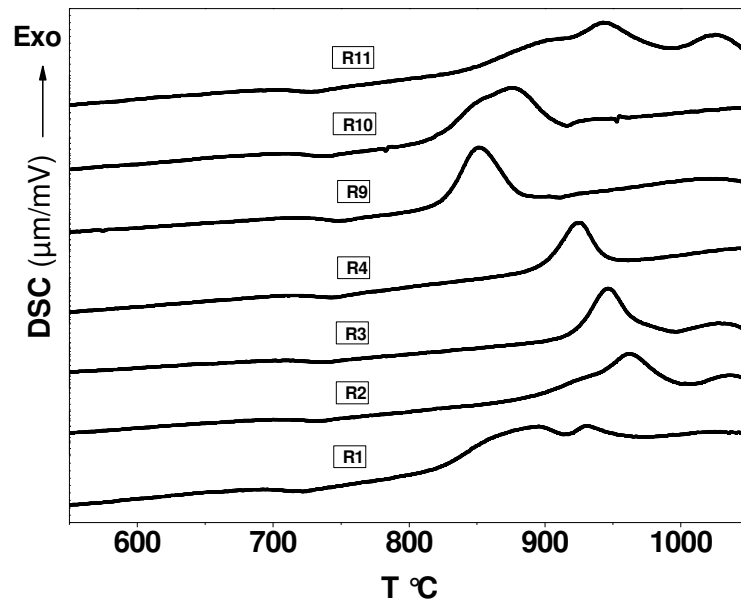
Anhang

Abb. 8-1. DSC-Kurven ausgewählten Zusammensetzungen aus dem ternären Lotbasis-System BMS.

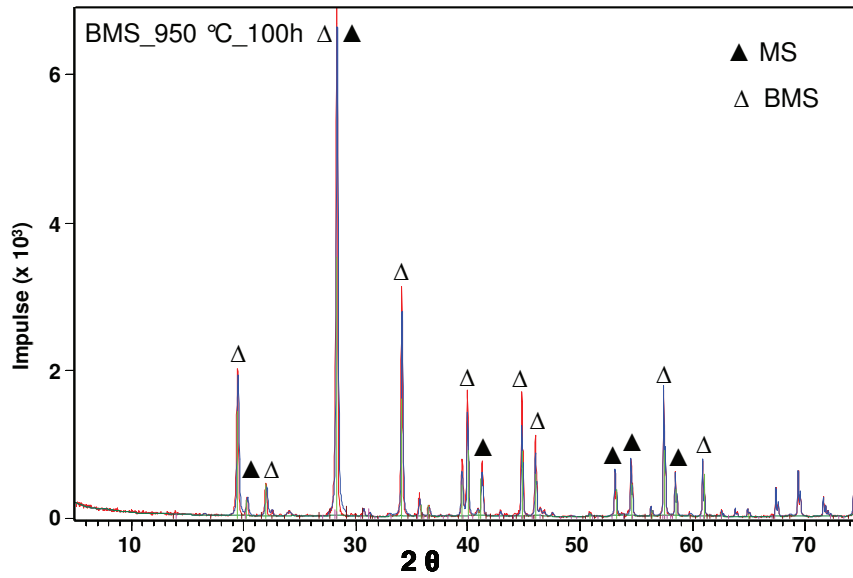
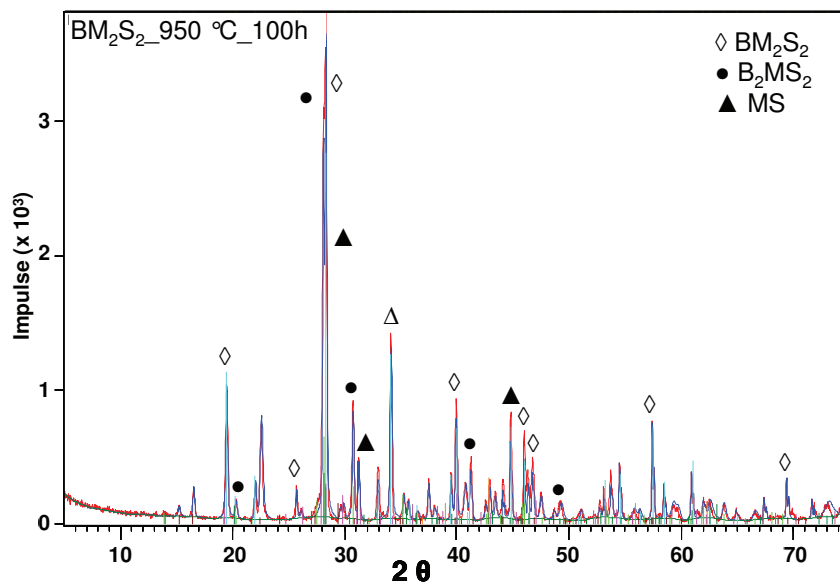
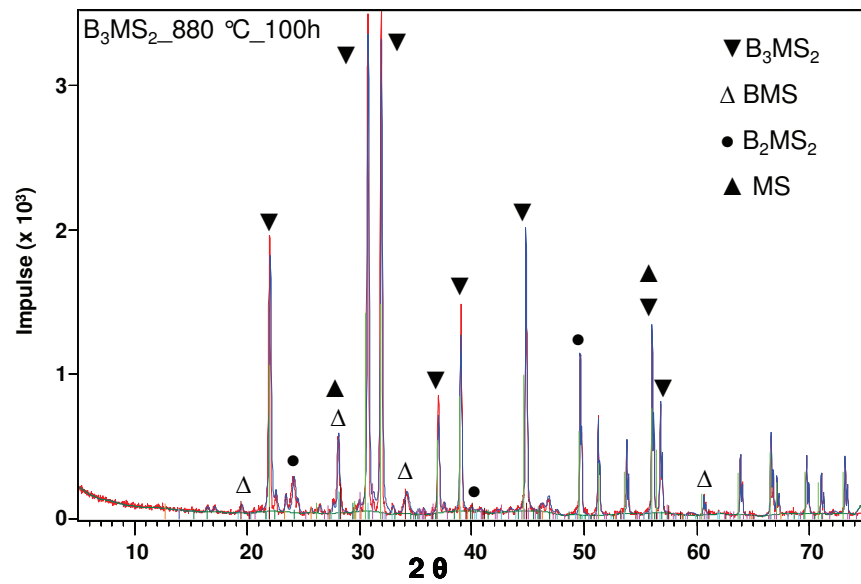
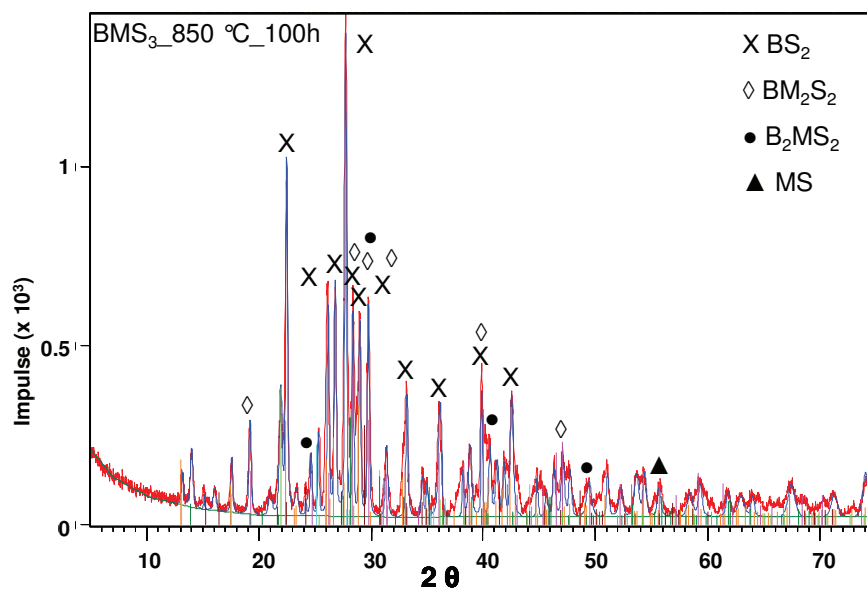


Abb. 8-2a. XRD-Ergebnisse kristallisierter BMS Phase (bei 950 °C/100 h Haltezeit).

Abb. 8-2b. XRD-Ergebnisse kristallisierter BM₂S₂ Phase (bei 950 °C/100 h Haltezeit).

Abb. 8-2c. XRD-Ergebnisse kristallisierter B_3MS_2 Phase (bei 880 °C/100 h Haltezeit)Abb. 8-2d. XRD-Ergebnisse kristallisierter BMS_3 Phase (bei 950 °C/100 h Haltezeit).

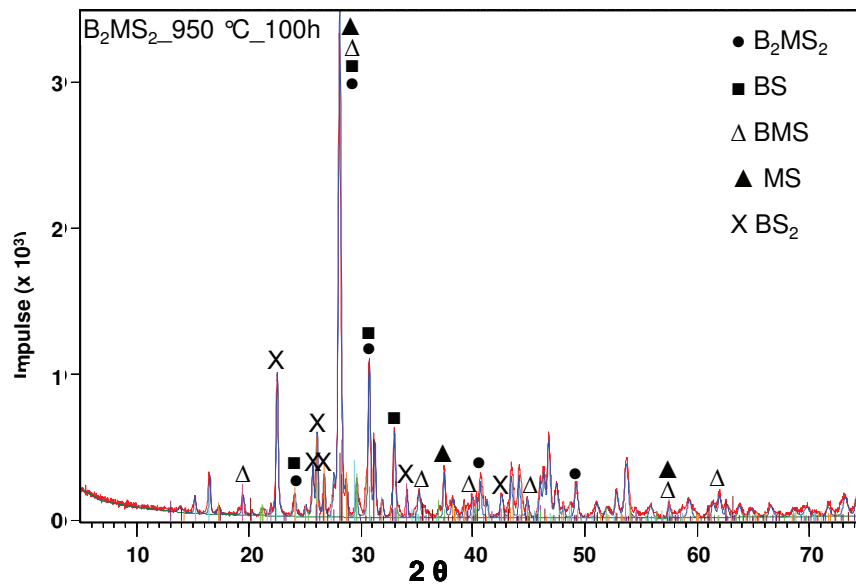
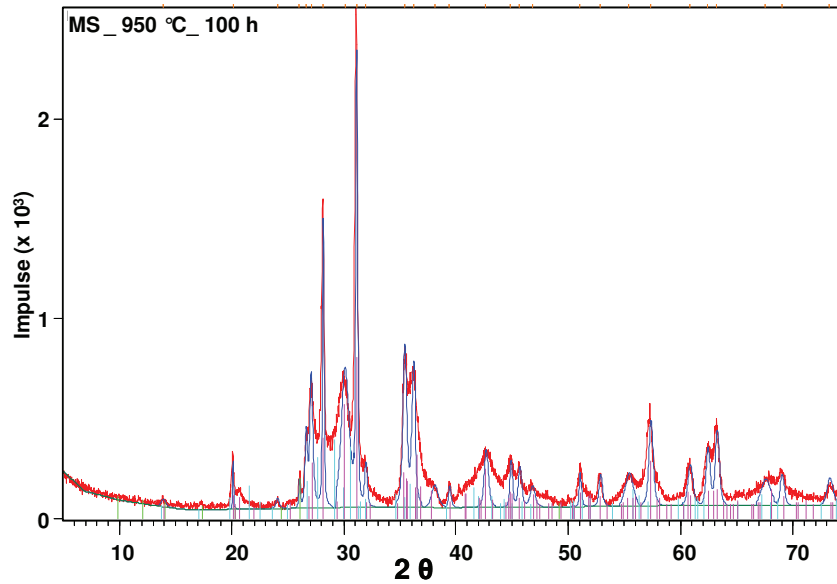
Abb. 8-2e. XRD-Ergebnisse kristallisierte B_2MS_2 Phase (bei 950 °C/100 h Haltezeit)

Abb. 8-2f. XRD-Ergebnisse kristallisierte MS Phase (bei 950 °C/100 h Haltezeit).

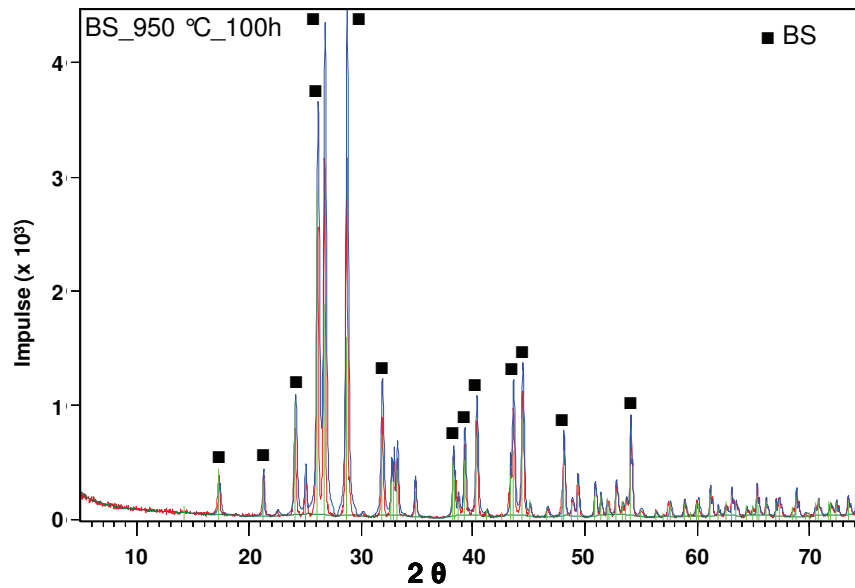
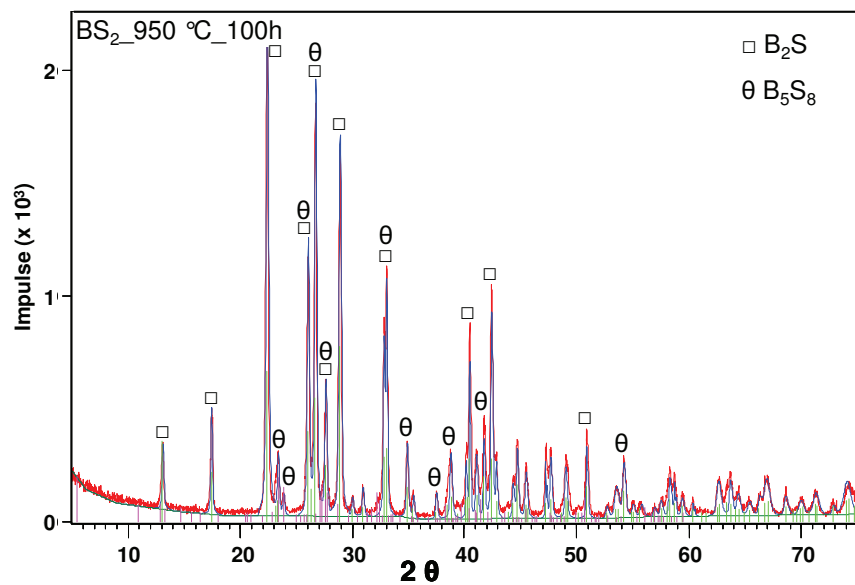


Abb. 8-2g. XRD-Ergebnisse kristallisierter BS Phase (bei 950 °C/100 h Haltezeit).

Abb. 8-2h. XRD-Ergebnisse kristallisierter BS₂ Phase (bei 950 °C/100 h Haltezeit).

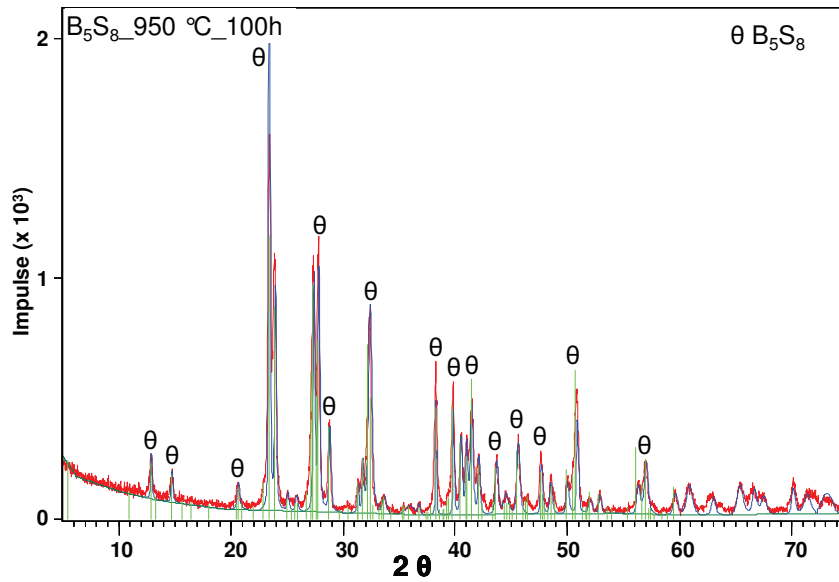


Abb. 8-2i. XRD-Ergebnisse kristallisierter B_5S_8 Phase (bei 950 °C/100 h Haltezeit).

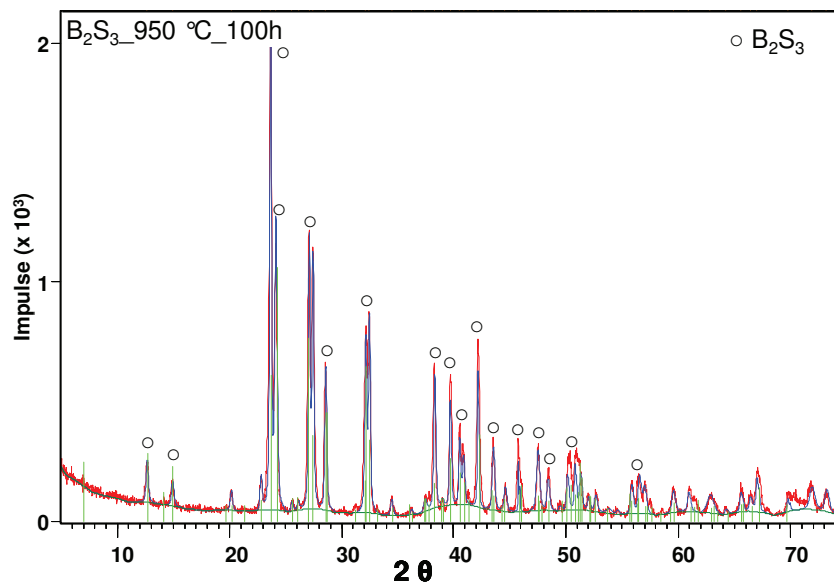
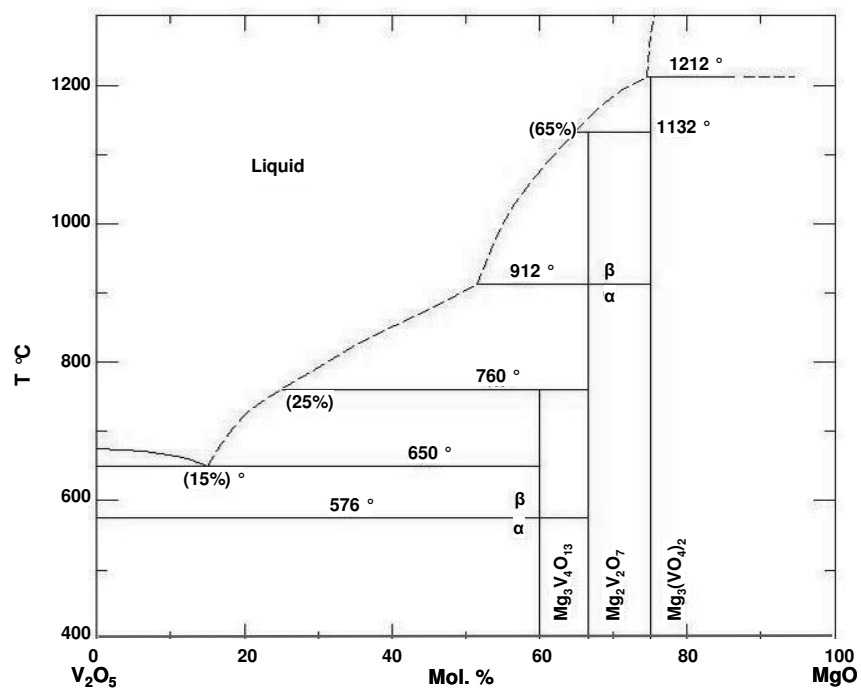
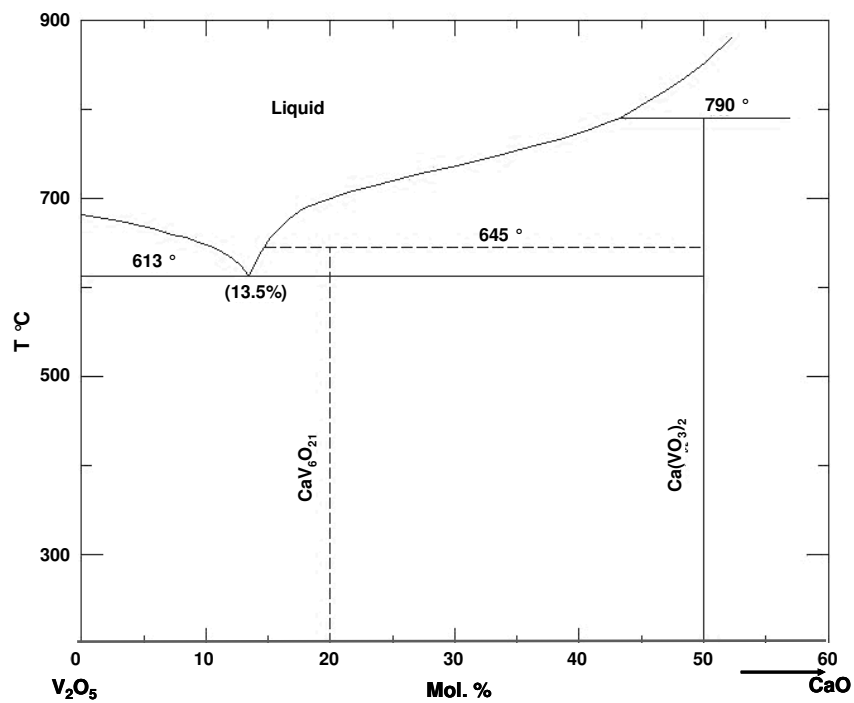


Abb. 8-2j. XRD-Ergebnisse kristallisierter B_2S_3 Phase. (bei 950 °C/100 h Haltezeit).

Abb. 8-3a. MgO-V₂O₅ Zusatz-Phase [Spe 1971].Abb. 8-3b. CaO-V₂O₅ Zusatz-Phase [Fed 1971].

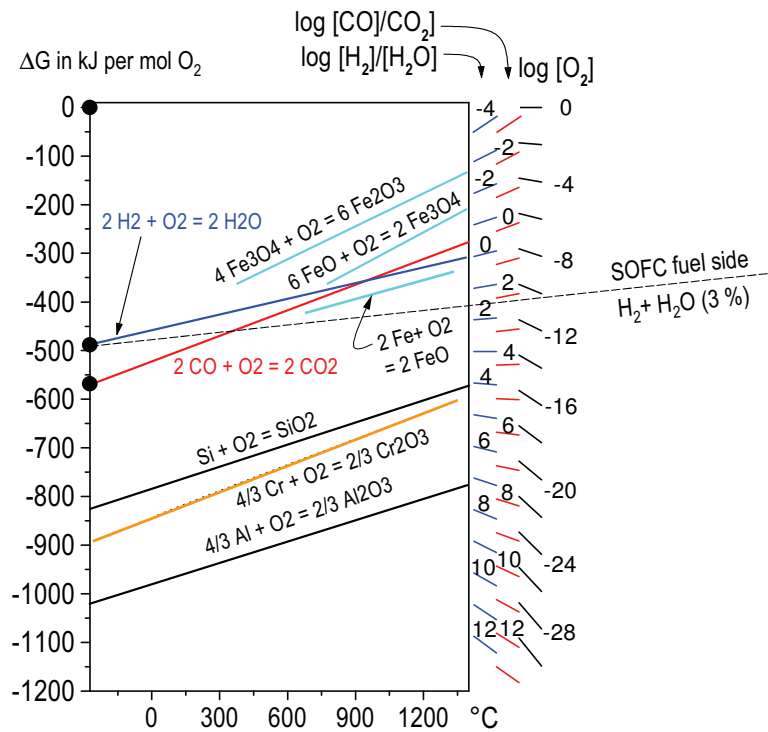


Abb. 8-4a. Freie Enthalpie ΔG verschiedener Oxidationsreaktionen in kJ je mol O_2 , dargestellt im sog. Ellingham-Diagramm als Funktion der Temperatur; die in einer SOFC brennstoffseitig anliegende Atmosphäre ist durch die gestrichelte Linie gekennzeichnet; der Sauerstoffpartialdruck beträgt ca. 10^{-22} ; in dieser Atmosphäre ist Fe bei 800 °C vollständig reduziert, Al, Cr und Si werden aber oxidiert [Con 2005].

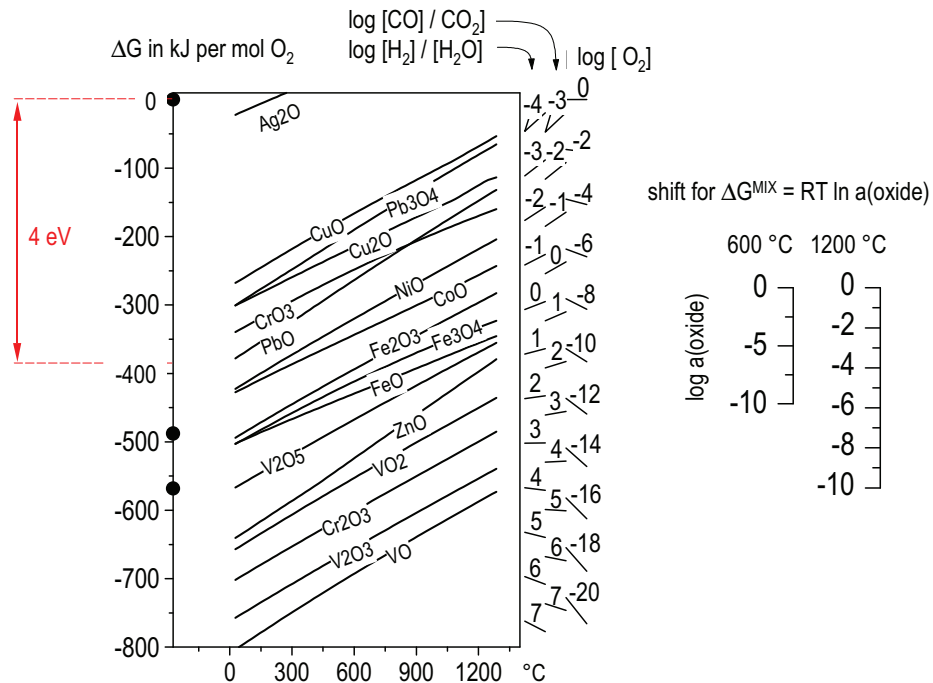


Abb. 8-4b. Freie Enthalpie ΔG der Bildung verschiedener Oxide jeweils aus dem reinen Metall und Sauerstoff in kJ je mol O₂, dargestellt im sog. Ellingham-Diagramm als Funktion der Temperatur; die Symbole auf der linken Ordinate sind (von oben nach unten) dem Sauerstoffpartialdruck, dem H₂/H₂O-Verhältnis bzw. dem CO/CO₂-Verhältnis zugeordnet; links außen ist das einer elektrochemischen Spannung von 1 V (entsprechend vier Elektronen: $\text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{O}^{2-} + 4\text{e}^-$) äquivalente Intervall markiert; anhand der Skalen rechts außen ist die Verschiebung der oxidspezifischen Kurven für von 1 verschiedene Oxidaktivitäten abzulesen [Con 2005].

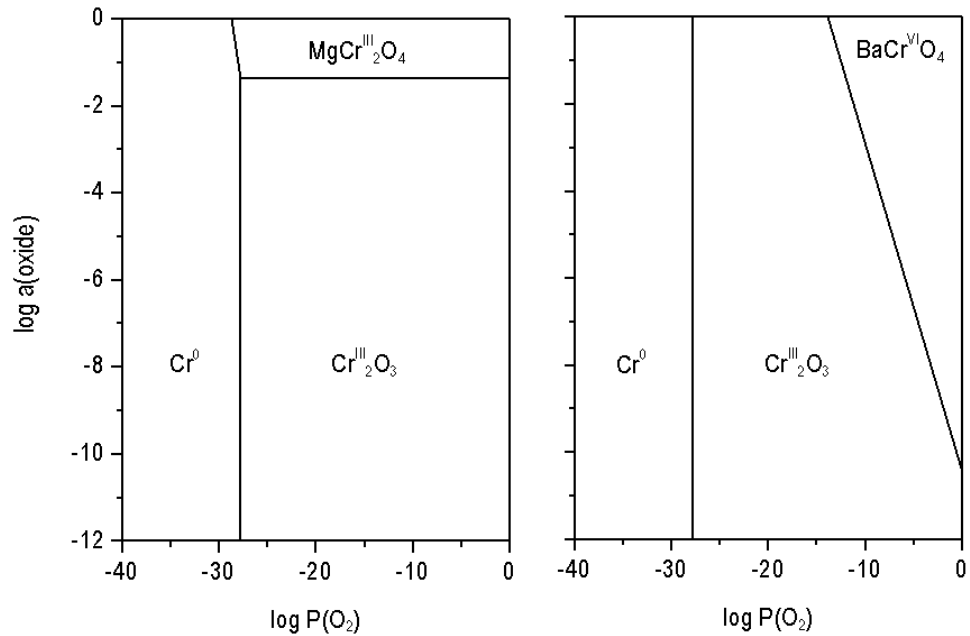


Abb. 8-4c. Phasenstabilitätsdiagramme (sog. Pourbaix-Diagramme) der Systeme R-Cr-O bei 800 °C für R = Mg, Ba dargestellt als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes $P(\text{O}_2)$ (in Bar) und der thermodynamischen Aktivität des jeweiligen Oxids MgO und BaO. In der SOFC, $-40 < \log P(\text{O}_2) < 0$; $\log a(\text{BaO}) > -10$ in der meistens Silikaten [Vie 2009].

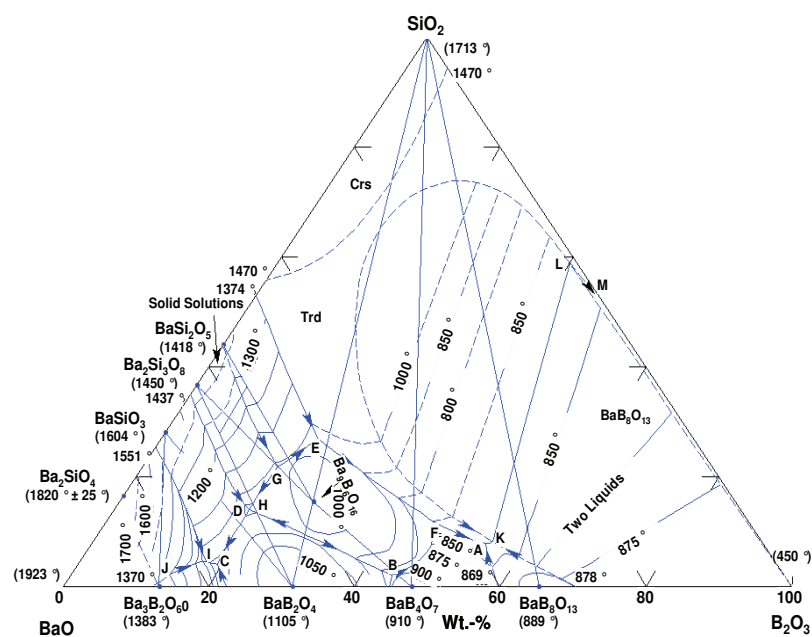


Abb. 8-5. BaO-B₂O₃-SiO₂ System [Lev 1953].

Literaturverzeichnis

- [All 1995] M. Allibert *et al.*, Slag atlas. Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1995.
- [Ara 1981] I. A. Arapova, N. P. Tugova, N. G. Sharova, and B. V. Slobodin, *Zh. Neorg. Khim.*, 26 [1] 281-282 (1981); *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)*, 26 [1] 152-153 (1981).
- [Arg 1965] J.F. Argyle, The system PbO-MgO-BaO-SiO₂, Phase Studied in subsidiary ternary systems, Part I concluded, The Glass Industry, December 1965.
- [Bab 1985] V.I. Babushkin, G.M. Matveyev, O.P. Mchedlov-Petrosyan: Thermodynamics of silicates. Springer Verlag, Berlin 1985.
- [Bah 2004] D. Bahadur, N. Lahl, K. Singh, L. Singheiser, and K. Hilpert, Influence of Nucleating Agents on the Chemical Interaction of MgO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃ Glass Sealants with Components of SOFCs, Journal of The Electrochemical Society, 151 (2004) A558-A562.
- [Ban 1991] N.P. Bansal, M.J. Hyatt, C.H. Drummond III, Ceram. Eng. Sci. Proc. 12 (7-8) (1991) 1222-1234.
- [Ban 2005] P. Narottam, Bansal, A Eleanor, Gamble, Crystallization kinetics of a solid oxide fuel cell seal glass by differential thermal analysis, Journal of Power Sources 147 (2005) 107-115.
- [Bar 1977] I. Barin, O. Knacke, O. Kubaschewski: Thermochemical properties of Inorganic substances (with supplement). Springer Verlag, Berlin 1973 & 1977.
- [Bat 1997] P. Batfalsky, U. Diekmann, J. Godziemba-Maliszewski, and T. Koppitz: "Joining and sealing of anode supported planar SOFC stacks using glass and glass ceramics", DVS-184 (1997) 72-76.
- [Ber 1991] Ch. Berger, K.H. Mayer, R.B. Scarlin: VGB Kraftwerkstechnik 71 (1991) 686.

- [Bir 1997] U. Birnbaum, E. Riensche, U. Stimming; Proc. 5th Int. Symp. SOFC (SOFC V), 2-5 June 1997, Aachen (edited by U. Stimming, S.C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert), Electrochem. Soc. Inc., Penn., (1997), 112.
- [Blu 2005] L. Blum, Brennstoffzelle – Die Zukunft der dezentralen Energieversorgung!, Vortrag 2005, Institut für Energie-Forschung IEF3, FZJ, 2005.
- [Bor 1991] E. Lugscheider und W. Tillman: *Fügen von Hochleistungskeramik – Einführung. *Löten von Oxidkeramik. *Löten von Nichtoxidkeramik. *Anwendungen im Motoren- und Turbinenbau. Seminarunterlagen "Fügen von Hochleistungskeramik", Technische Akademie Wuppertal, 14.-15.2. 1991.
- [Bos 1998] U. Bossel; Proc. 3rd Europ. SOFC Forum, 2-5 June 1998. Nantes (edited by P. Stevens), European Fuel Cell Forum Oberrohrdorf (1998), 55.
- [Bra 2004] M. Bram, S. Reckers, P. Drinovac, Deformation behavior and leakage tests of alternate sealing materials for SOFC stacks, Journal of Power Sources 138 (2004) 111-119.
- [Bro 2006] M. Brochu, B. D. Gauntt, R. Shah, and R.E. Loehman, Comparaison between Micrometer- and Nano-Scale Glass Composites for Sealing Solid Oxide Fuel Cells, J. Am. Ceram. Soc., 89 [3] (2006), 810-816.
- [Buc 1996] H. P: Buchkremer, U. Dieckmann, D. Stöver; Proc. 2nd Europ. SOFC Forum, 6-7 May 1996, Oslo (edited by B. Thorstensen), Vol. 1, Electrochem. Soc. Inc., Penn., (1996), 221.
- [Buc 1997] H.P. Buchkremer, U. Dieckmann, L.G. J. de Haart, H. Kabs, U. Stimming, D. Stöver ; Proc. 5th Int. Symp. SOFC (SOFC-V), 2-5 June 1997, Aachen (edited by U. Stimming, S.C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert), Electrochem. Soc. Inc., Penn., (1997), 160.
- [Buc 1998] H.P. Buchkremer, U. Dieckmann, L.G. J. de Haart, H. Kabs, I.C. Vinke; Proc. 3rd Europ. SOFC Forum, 2-5 June 1998. Nantes (edited by P. Stevens), Europ. Fuel Cell Forum Oberrohrdorf (1998), 143.

- [Car 1985] R.S. Carmichael: CRC handbook of physical properties of rocks, Vol. III. CRC Press, Boca Raton, Florida 1982.
- [Cha 1985] M.W. Chase et al.: JANAF Thermochemical tables. The Am. Chem. Soc., Michigan 1985.
- [Cho 2003a] Y.S. Chou, J.W. Stevenson, Mid-Term Stability of Novel Mica –Based Compressive Seals for Solid Oxide Fuel cells, In: Journal of Power Sources 115 (2003), 274-278.
- [Cho 2003b] Y.S. Chou, J.W. Stevenson, Novel Silver/Mica Compressive Seals for Solid Oxide Fuel cells, The Effects of Thermal Cycling and Material Degradation on Leakage Behaviour, In: Journal of Materials Research 18 (2003), 2243-2250.
- [Cho 2004] Y.S. Chou, J.W. Stevenson, Novel Infiltrated Phlogopite Mica Compressive Seals for Solid Oxide Fuel cells, In: Journal of Power Sources 135 (2004), 72-78.
- [Con 2004] R. Conradt: Chemical structure, medium range order, and crystalline reference state of multicomponent liquids and glasses. J. Non-Cryst. Solids 345 & 346 (2004), 16-23.
- [Con 2005] R. Conradt: Glaskeramische Werkstoffe für Fügeschichten; Am Beispiel der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC), Deutsche Gesellschaft für Materialkunde (DGM) 2005.
- [Con 2009] R. Conradt.: Thermochemistry and structure of oxide glasses. In: *Analysis of the Composition and Structure of Glass and Glass Ceramics*, H. Bach, D. Krause, eds., Springer Verlag, Berlin 1999, 232 - 254.
- [Con 2009] R. Conradt: Werkstofffrage der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC), (April, 2009), 22-24.
- [Die 1941] A. Dietzel, Strukturchemie des Glases, Springer Berlin/Heidelberg, 1941.

- [Don 1993] I.W. Donald: Preparation, properties and chemistry of glass- and glass-ceramic-to-metal seals and coating, J. mater. Sci., 28 (1993) 2841-2886.
- [Dre 1994] W. Drenckhahn, Brennstoffzellenentwicklung bei Siemens, Proc. 1. Ulmer Elektrochem. Tage, Universitätsverlag Ulm 1994, 127 – 137.
- [Dur 2000] B.R. Durchschang: Verwendung von alkalifreien Glaskeramiken als Fügenmaterial für den Hochtemperatureinsatz, DE 198 57 057 C1, (2000).
- [Egu 1993] K. EGUCHI: An Investigation of Anode Material and Reaction for Solid Oxide Fuel Cells. In: Proceedings of the Third International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, 16-21. Mai 1993, Honolulu (1993).
- [Erd 1994] E. K. Erdle; Proc. 1st Europ. SOFC Forum, 3-7 Oct 1994 Lucerne (edited by U. Bossel), Vol. 2, Electrochem. Soc. Inc. Penn., (1994) 937.
- [Eri 1990] G. Eriksson; K. Hack: ChemSage – A computer program for the calculation of complex chemical equilibria. Met. Trans. B, 21 B (1990) 1013.
- [Fac 2004] FACTSAGE Software Ver. 5.2; Thermfact Montreal and GTT Technologies Aachen, 2004.
- [Fed 1971] P.I. Fedorov, N.P. Slotvinski-Sidak, G.V. Vorob'eva, and V.K. Andreev, Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol., 14 [11] 1751 (1971). System $\text{CaO-V}_2\text{O}_5$, Temperature-composition diagram.
- [Fer 2005] J.W. Fergus, Sealants for Solid oxide fuel cells, Journal of Power Sources 147 (2005) 46-57.
- [Flu 2007] A. Fluegel, Glass viscosity calculation based on a global statistical modelling approach, Proc. Eighth Advances in Fusion and Processing of Glass, Glass Technol.:Eur. J. Glass Sci. Technol. A, February 2007, 48 (1), 13-30.
- [FZJ 2009] Forschungszentrum Jülich GmbH, Jahresbericht 2009, 9.

- [Gol 1926] V. Goldschmidt, Skrifter Norske Videnskaps. Akad. (Oslo) I, Matematisk-Naturwiss. Klasse 1 (1926) 7.
- [Got 2001] G. Gottscheine, Physikalische Grundlage der Materialkunde, Springer Verlag, 2001.
- [Gro 2005a] S.M. Gross, T. Koppitz, J. Rimmel, U. Reisgen: Glass-ceramic materials of the system BaO-CaO-SiO₂ as sealants for SOFC applications, in "Advances in Solid Oxide Fuel Cells", N.P. Bansal, D. Zhu, W.M. Kriven (eds.), Proc. 29th Intern. Conf. On Adv. Ceramics & Composites, Ceramic Engineering and Science Proceedings (CESP) 2005, Vol. 26, Issue 4, 239-245.
- [Gro 2005b] S.M. Gross, T. Koppitz, J. Rimmel, U. Reisgen, V. Verlotski, R. Conradt: Glass-ceramic composites as a new sealing material for SOFC's in: Solid Oxide Fuel Cells IX (SOFC-IX), S.C. Singhal, J. Mizusaki (eds.), The Electrochemical Society, Vol. 2, p. 1924-1931 (2005) Proc. 9th Intern. Symposium on solid oxide fuel cells, Quebec.
- [Gro 2005c] S.M. Gross, Fügetechnik für Hochtemperatur-Werkstoffe, Vortrag 2005, Deutsche Gesellschaft für Materialkunde Seminar 2005.
- [Haa 1996] L.G. J. de Haart, Th. Tauber, K. Mayer, U. Stimming; Proc. 2nd Europ. SOFC Forum, 6-8 May 1996, Oslo (edited by B. Thortensen), Vol. 1, Electrochem. Soc. Inc. Penn., (1996) 229.
- [Han 2000] W.B. Hanson, K.I. Ironside, J.A. Fernie; In: Acta Materials 48 (2000), 4673-4676.
- [His 1994] M. Hishinuma, T. Kawashima, I. Yasuda, Y. Matzusaki, K. Ogasawara; Proc. 1st Europ. SOFC Forum, 3-7 Oct 1994 Lucerne (edited by U. Bossel), Vol. 2, Electrochem. Soc. Inc. Penn., (1994) 953.
- [Hol 2002] P. Holtappels: Fabrication and Performance of Advanced Multi-Layer SOFC Cathodes. In: Journal of the European Ceramic Society 22 (2002), 41-48.
- [Hou 1997] D. Hourfar, H. Koll, D. Kübler; VGB Kraftwerkstechnik 77 [6] (1997) 441.

- [Hru 1972] A. Hrubý, Evaluation of Glass-Forming Tendency by means of DTA, Czech. J. Phys. B 22 (1972) 1193.
- [HSC 2000] HSC Chemistry Software Ver. 3.0.; Roine, A.; Outokumpu Research Oy, Pori, Finland 2000.
- [Hud 1991] C.J. Hudecek: Sealing glasses see Ref. 25, (1991) 1069-1073.
- [IEF 2009] Institut für Energie Forschung 3, aktueller interne Bericht zum Thema SOFC, Forschungszentrum Jülich 2009.
- [Kar 1999] A. Karamanov and M. Pelino, Evaluation of the Degree of Crystallisation in Glass-ceramics by Density Measurements, Journal of the European Ceramic Society 19 (1999) 649-654.
- [Kin 1991] W. D. Kingery, H.K. Bowen, and D.R. Uhlmann: "Introduction to ceramics", John Wiley & Sons, New York, (1991) 603-606.
- [Kna 1991] O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann: Thermochemical properties of inorganic substances I + II. Springer Verlag, Berlin 1991.
- [KRi 1963] I.M. Krieger, A Dimensional Approach to Colloid Rheology, Trans. Soc. Rheol. 7 (1963) 101 - 109.
- [Kri 1994] J. Kriegesmann, Technische Keramische Werkstoffe, DKG, Deutscher Wirtschaftsdienst, (1994).
- [Kub 1993] O. Kubaschewski, C.B. Alcock, P.J. Spencer: Materials thermochemistry. Pergamon Press, Oxford 1993.
- [Kuh 2009] B. Kuhn, Dissertation: „Bruchmechanische Untersuchung von Metall/Keramik-Verbundsystemen für die Anwendung in der Hochtemperaturbrennstoffzelle (SOFC)“, Technische Universität Clausthal 2009.
- [Kum 1993] R. Kumar, M. Krumpelt, K.M. Myles; Proc. 3rd Int. Symp. SOFC (SOFC-III), 16-21 May 1993, Honolulu (edited by S.C. Singhal, H. Iwahara), Electrochem. Soc.. Inc. , Penn., (1993) 948.

- [Lah 2000] N. Lahl, K. Singh, L. Singheiser, K. Hilpert, Crystallisation Kinetics in AO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃ glasses (A=Ba, Ca, Mg), Journal of Materials Science 35 (2000) 3089-3096.
- [Lam 2005] M.C Lamb, S.J Camardello, A.M. Meier, K.S. Weh, J.S. Hardy, Brazing of the Porous Alumina to Monolithic Alumina with Ag-CuO and Ag-V₂O₅ Alloys, In: Ceramic Engineering and Science Proceedings 26 (2005), Nr. 3, 391-398
- [Lar 1998] P.H. Larsen, Chemical stability of MgO/CaO/Cr₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃-phosphate glasses in solid oxide fuel cell environment, Journal of Materials Science, 33 (1998) 2499-2507.
- [Lev 1953] E. M. Levin and G. M. Ugrinic, *J. Res. Natl. Bur. Stand. (U.S.)*, 51 [1] 37 - 56 (1953).
- [Lev 1962] E.M. Levin and C.L. McDaniel, *J.Am. Ceram.Soc.*, 45 [8] (1962).355 – 360
- [Lin 1996] S. Linderoth, P.V. Hendriksen, M. Mogensen,; *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 5077.
- [Loe 2007] R. Loehman, E. Corral, Glass Composite Seals for Oxide Fuel Cells, SECA Annual Review, San Antonio, Texas August 7-9, 2007 (Vortrag).
- [Lut 1984] L. Dorn *et al.*; Fügen und thermisches Trennen. Kontakt & Studium Bd. 121. Expert Verlag, Renningen, (1984).
- [Mat 1997] W.E. Mathes: Keramische Glasuren: Ein Handbuch mit über 1100 Rezepten mit Erläuterungen und Formel, 3., überarbeitete Auflage, Augustus Verlag, Augsburg, (1997).
- [McH 1991] A.E. McHale: Engineering properties of glass-ceramics, see Ref. 25, (1991) 870-878.
- [Mey 2006] D. Meyer, DVS-Entwicklung der Fügechnik im 20. Jahrhundert, ss 2006.
- [Min 1991] N.Q. Minh; Chemtech 21 (1991) 120.

- [Min 1993a] N.Q. Minh; J. Am. Ceram. Soc. 76 [3] (1993) 563.
- [Min 1993b] N.Q. Minh, T.R.A.J.R. Esopa, J.V. Guihen, C.R. Horne, J.J.V. Ackeren; Proc. 3rd Int. Symp. SOFC (SOFC-III), 16-21 May 1993, Honolulu (edited by S.C. Singhal, H. Iwahara), Electrochem. Soc.. Inc. , Penn., (1993) 801.
- [Mur 2003] A. MURARI, H. Albrecht, A. Barzona, S. Curiotto, L. Lotto: An Upgraded Brazing Technique to Manufacture Ceramic-Metal Joints for UHV applications, In: Vacuum 68 (2003) 321-328.
- [Nag 1995] M. Nagata, C. Iwasama, S. Yamaoka, Y. Seino, M. Ono; Proc. 4th Int. Symp. SOFC (SOFC-IV), 18-23 June 1995. Yokohama (edited by M Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa, S.C. Singhal), Electrochem. Soc. Inc. Penn., (1995) 195.
- [Ngu 2004] N. Q. Minh, Solide Oxide Fuel Cell: Technology Status, Int. J. Appl. Ceram. Technol, 1 [1] (2004) 5-15.
- [Nie 2007] K.A. Nielsen, M. Solvang, S.B.L. Nielsen, Glass composite seals for SOFC application, Journal of the European Ceramic Society 27 (2007) 1817-1822.
- [NIE 1997] A. De Pablos, A. Duran and M.I. Nieto, "Adjusting of Laboratory Filature. Furnace for Obtaining Fibre Glass", Bol. Esp. Ceram. Vidr., 36 [5] (1997) 517 – 23.
- [Oeh 1997] H. G. Oehmingen, Ch. Berger, H. Bretfeld; 9. VDI.- Jahrestagung Schadenanalyse, 1. und 2. Okt. 1997, Würzburg, VDI Berichte 1333, VDI Verlag, Düsseldorf, (1997), 231.
- [Pas 2001] M. Pascual, L. Pascual, A. Duran, Determination of the viscosity-temperature curve for glasses on the basis of fixed viscosity points determined by hot stage microscopy, Physics and Chemistry of Glasses, 42 (2001) 61-66.
- [Pas 2004a] M. Pascual, C. Lara, A. Duran, Glass-forming ability, sinterability and thermal properties in the systems RO-BaO-SiO₂ (R = Mg, Zn), Journal of Non-Crystalline Solids 348 (2004) 149-155.

- [Pas 2004b] M. Pascual, C. Lara, M.O. Prado, A. Duran, Sintering of Glasses in the system $\text{RO-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO-SiO}_2$ (R=Ca, Mg, Zn) studied by hot-stage microscopy, *Solids State Ionics* 170 (2004) 201-208.
- [Pas. 2006] M. Pascual, C. Lara, R. Keding, A. Duran, Electrical behaviour of glass-ceramics in the system RO-BaO-SiO_2 (R= Mg, Zn) for sealing SOFCs, *Journal of Power Sources* 157 (2006) 377-384.
- [Pav 2007] Pavlina, E. J., Meier, A.M., Montelbone, P., Weigner, J.D., Development of Silver-Metal Oxide Reactive Air Braze Alloys for Electroding PZT Ceramics, In: *Journal of Materials Science* 42, Nr. 3 (2007) 705-713.
- [Pel 1999] A.D. Pelton, P. Wu: Thermodynamic modeling of glass-forming melts. *J. Non-Cryst. Solids* (1999) 253.
- [Pha 1998] Phase equilibria diagrams. CD-ROM Database Ver. 2.1. The American Ceramic Society, Westerville, Ohio 1998.
- [Pin 1991] L.R. Pinkey: Phase-separated glasses and glass-ceramics see Ref. 25, (1991) 433-438.
- [Ral 2001] J.M. Ralph, A.C. Schoeler, M. Rumpelt: Materials for lower temperature Solid Oxide Fuel Cells, *J. Mater. Sci.*, 36 (2001) 1161-1172.
- [Rei 2006] S.T. Reis, R.K. Brow; Designing Sealing Glasses for Solid Oxide Fuel Cells. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. Volume 4, Issue 2 (2007) 134–144.
- [Rob 1978] R.A. Robie et al.: Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures. *Geol. Survey Bull.* 1452 U.S. Govt. Printing Office, Washington 1978.
- [Sab 1984] E.C. Sabbarao, H. Maiti, *Solid State Ionics* 11 (1984) 317.
- [Sac 1965] W. Sack, Glas, Glaskeramik und Sinterglaskeramik, Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Mainz, *Chemie-Ing. –Techn.* 37. Jahrg. 1965/Nr. 11.

- [Sax 1993] S.K. Saxena; N. Chatterjee; Y. Fei; G. Shen: Thermodynamic data on oxides and silicates. Springer Verlag, Berlin 1993.
- [SCH 1991] G.W. Scherer. Glass Formation and Relaxation, 121 – 173. In: Glasses and Amorphous materials. S. Zarzycki, ed. VCH, Weinheim 1991.
- [Sch 1962] H. Scholze, Der Einfluß von Viskosität und Oberflächenspannung auf erhitungsmikroskopische Messungen an Gläsern, Bericht Deutsche keramische Gesellschaft, 59 (1962), 1.
- [Sch 1990] H. Scholze: Glass, nature, structure and properties, translated by Lakin M.J., Springer-Verlag, Berlin, (1990).
- [Sch 2000] T. Schwickert, P. Geasee, A. Janke, U. Diekmann, R. Conradt, "Electrically insulating high-temperature joints for ferritic chromium steel", Proceedings *Intern. Brazing and Soldering Conference*, Albuquerque / New Mexico (2000) 116-122.
- [Sch 2000] T. Schwickert: "Fügen von Hochtemperatur-Brennstoffzellen", Dissertation, RWTH Aachen 2002.
- [SCI 2007] SCIGLASS 6.5 Glass properties information system. ESM Software 1999 - 2007.
- [Set 1992] T. SETOBUCHI: Effects of Anode Material and Fuel on Anodic Reaction of Solid Oxide Fuel Cells. In: Journal of the Electrochemical Society 139, Nr. 10 (1992) 2875.
- [Sha 1994] B.A. Shakhmatkin, N.M. Vedishcheva, M.M. Schultz, and A.C. Wright: The thermodynamic properties of oxide glasses and glass forming liquids and their chemical structure. J. Non-Cryst. Solids 177 (1994) 249 – 256.
- [Sim 1997] D. Simwonis, A. Naoumidis, F.J. Dias, J. Linke, A. Moropoulou; J. Mater. Res. 12 [6] (1997) 1508.
- [Sin 1997] S.C. Singhal; Proc. 5th Int. Symp. SOFC (SOFC-V), 2-5 June 1997, Aachen (edited by U. Stimming, S.C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert), Electrochem. Soc.. Inc., Penn., (1997) 37.

- [Sme 2008] F. Smeacetto, M. Salvo, M. Ferraris, J. Cho, A.R. Boccaccini, Glass-ceramic seal to join Crofer22APU alloy to YSZ ceramic in planar SOFCs, *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008) 61-68.
- [Sme 2009] F. Smeacetto, A. Chrysanthou, M. Salvo, Z. Zahng, M. Ferraris, Performance and testing of glass-ceramic sealant used to join anode-supported-electrolyte to Crofer22APU in planar Solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources* 190 (2009) 402-407.
- [Spe 1971] E.I. Speranskaya, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 7 [10] 1804 – 1807 (1971); *Inorg. Mater. (Engl. Transl.)*, 7 [10] 1611 – 1613 (1971). System V_2O_5 -MgO.
- [Sun 2002] Sun-Bum Sohn, Se-Young Choi, Gyeong-Ho Kim, Hue-Sup Song, Goo-Dae Kim, Stable sealing glass for planar solid oxide fuel cell, *Journal of Non-Crystalline Solids* 297 (2002) 103-112.
- [Tom 1991] A.P. Tomsia, J.A. Pask and R.E. Loehmann: Glass/metal and glass-ceramic/metal seals, *Engineered Materials Handbook vol. 4. Ceramics and Glasses*, ed. Schneider S.J., et al., ASM International, USA, (1991) 493-501.
- [Tou 1967] Y.S. Touloukian (Ed.), *Thermophysical Properties of High Temperature. Solid Materials*, vol. 4, *Oxides and Their Solutions and Mixtures*, The MacMillan Co., New York, NY, 1967.
- [Tuc 2006] M.C. Tucker, C.P. Jacobson, L.C.D. Jonghe, S.J. Visco, A Braze System for Sealing Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cells, In.: *Journal of Power Sources* 160, Nr. 2 (2006) 1049-1057.
- [Uhl 1983] D.R. Uhlmann, and N.J. Kreidl: *Glass: Science and technology*, Vol. 1. *Glass-forming systems*, Academic Press, London (1983).
- [Ver 2004] V. Verlotski: Metall-Glas-Funktionsschichten auf metallischem Substrat. Vortrag RWTH Aachen, 2004.
- [Vie 2010] W. Vielstich, H. Yokokawa, H.A. Gasteiger; *Handbook of Fuel Cells, Fundamentals Technology and Applications*, Vol. 5: *Advances in Electrocatalysis, Materials, Diagnostics and Durability: Part 1*, (2009) 586.

- [Vog 1992] W. Vogel: Glaschemie, 3. Auflage, Springer Verlag, Berlin, 1992.
- [Wal 1972] W. Walter, Löten kurz und bündig, Lötverfahren, Lote, Flussmittel, Anwendungstechniken, Vogel-Verlag, 1972.
- [Wan 2007] E. Wanko, S. Groß, T. Koppitz, J. Remmel, U. Reisgen, W. Willsmann und R. Conradt, Glass-ceramic materials of the system Ba-MgO-SiO₂ used as sealant for solid oxide fuel cell (SOFC), Löt 2007 DVS Band 243-1.
- [WEi 1994] M.C. Weinberg, J. Non-Cryst. Solids 167 (1994) 81.
- [Wei 2003] K.S. Weil, J.E. Deibler, J.S. Hardy, D.S. Kim, G.-G. Xia, L.A. 2003.
- [Wei 2005] K.S. Weil, J.Y. Kim, and J.S. Hardy, Reactive Air Brazing: A Novel Method of Sealing SOFCs and Other Solid-State Electrochemical Devices, Electrochemical and Solid-State Letters, 8 (2), (2005) A133-A1236.
- [Wei 2005] K.S. Weil, J.T. Darsell: Brazing Technology for Gas Separation Membranes, The Effects of Palladium Addition on the Properties of AgCuO, Based Air Brazes, In: 19th Annual Conference on Fossil Energy Materials, Mai 2005, Knoxville, Tennessee (2005) 9-11.
- [Wie 2006] F. Wiener, "Entwicklung eines Dichtungskonzepts mit elastischer Komponente für die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)", Diss., Bochum, Univ., 2006.
- [Will 1997] M.C. Williams; Proc.5th Int. Symp. SOFC (SOFC V), 2-5 June 1997, Aachen (edited by U. Stimming, S.C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert), Electrochem. Soc. Inc., Penn., (1997), 3.
- [Xin 2006] X. Huang, K. Ridgeway, S. Narasimhan, The development of Low-Cost integrated Composite Seal for SOFC: Materials and Design Methodolies, Phase I Final Report, Connecticut Global Fuel Cell Center, 2006.
- [Yon 2005] J. Yong Kim, J.S. Hardy, and K.S. Weil, Novel Metal-Ceramic Joining for Planar SOFCs, Journal of the Electrochemical Society, 152 (6) (2005) J52-J58.

- [Zac 1933] W.H. Zachariasen, Die Struktur der Gläser, Glastechn. Ber. 11, (1933), 120.
- [ZAT 2009] Zentralabteilung Technologie (ZAT), interner Bericht 2009.

1. **Einsatz von multispektralen Satellitenbilddaten in der Wasserhaushalts- und Stoffstrommodellierung – dargestellt am Beispiel des Rureinzugsgebietes**
von C. Montzka (2008), XX, 238 Seiten
ISBN: 978-3-89336-508-1
2. **Ozone Production in the Atmosphere Simulation Chamber SAPHIR**
by C. A. Richter (2008), XIV, 147 pages
ISBN: 978-3-89336-513-5
3. **Entwicklung neuer Schutz- und Kontaktierungsschichten für Hochtemperatur-Brennstoffzellen**
von T. Kiefer (2008), 138 Seiten
ISBN: 978-3-89336-514-2
4. **Optimierung der Reflektivität keramischer Wärmedämmschichten aus Yttrium-teilstabilisiertem Zirkoniumdioxid für den Einsatz auf metallischen Komponenten in Gasturbinen**
von A. Stuke (2008), X, 201 Seiten
ISBN: 978-3-89336-515-9
5. **Lichtstreuende Oberflächen, Schichten und Schichtsysteme zur Verbesserung der Lichteinkopplung in Silizium-Dünnschichtsolarzellen**
von M. Berginski (2008), XV, 171 Seiten
ISBN: 978-3-89336-516-6
6. **Politiksznarien für den Klimaschutz IV – Szenarien bis 2030**
hrsg.von P. Markewitz, F. Chr. Matthes (2008), 376 Seiten
ISBN 978-3-89336-518-0
7. **Untersuchungen zum Verschmutzungsverhalten rheinischer Braunkohlen in Kohledampferzeugern**
von A. Schlüter (2008), 164 Seiten
ISBN 978-3-89336-524-1
8. **Inorganic Microporous Membranes for Gas Separation in Fossil Fuel Power Plants**
by G. van der Donk (2008), VI, 120 pages
ISBN: 978-3-89336-525-8
9. **Sinterung von Zirkoniumdioxid-Elektrolyten im Mehrlagenverbund der oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC)**
von R. Mücke (2008), VI, 165 Seiten
ISBN: 978-3-89336-529-6
10. **Safety Considerations on Liquid Hydrogen**
by K. Verfondern (2008), VIII, 167 pages
ISBN: 978-3-89336-530-2

11. **Kerosinreformierung für Luftfahrtanwendungen**
von R. C. Samsun (2008), VII, 218 Seiten
ISBN: 978-3-89336-531-9
12. **Der 4. Deutsche Wasserstoff Congress 2008 – Tagungsband**
hrsg. von D. Stolten, B. Emonts, Th. Grube (2008), 269 Seiten
ISBN: 978-3-89336-533-3
13. **Organic matter in Late Devonian sediments as an indicator for environmental changes**
by M. Klopisch (2008), XII, 188 pages
ISBN: 978-3-89336-534-0
14. **Entschwefelung von Mitteldestillaten für die Anwendung in mobilen Brennstoffzellen-Systemen**
von J. Latz (2008), XII, 215 Seiten
ISBN: 978-3-89336-535-7
15. **RED-IMPACT
Impact of Partitioning, Transmutation and Waste Reduction Technologies on the Final Nuclear Waste Disposal
SYNTHESIS REPORT**
ed. by W. von Lensa, R. Nabbi, M. Rossbach (2008), 178 pages
ISBN 978-3-89336-538-8
16. **Ferritic Steel Interconnectors and their Interactions with Ni Base Anodes in Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)**
by J. H. Froitzheim (2008), 169 pages
ISBN: 978-3-89336-540-1
17. **Integrated Modelling of Nutrients in Selected River Basins of Turkey**
Results of a bilateral German-Turkish Research Project
project coord. M. Karpuzcu, F. Wendland (2008), XVI, 183 pages
ISBN: 978-3-89336-541-8
18. **Isotopengeochemische Studien zur klimatischen Ausprägung der Jünger Dryas in terrestrischen Archiven Eurasiens**
von J. Parplies (2008), XI, 155 Seiten, Anh.
ISBN: 978-3-89336-542-5
19. **Untersuchungen zur Klimavariabilität auf dem Tibetischen Plateau - Ein Beitrag auf der Basis stabiler Kohlenstoff- und Sauerstoffisotope in Jahringen von Bäumen waldgrenznaher Standorte**
von J. Griessinger (2008), XIII, 172 Seiten
ISBN: 978-3-89336-544-9

20. **Neutron-Irradiation + Helium Hardening & Embrittlement Modeling of 9%Cr-Steels in an Engineering Perspective (HELENA)**
by R. Chaouadi (2008), VIII, 139 pages
ISBN: 978-3-89336-545-6
21. **in Bearbeitung**
22. **Verbundvorhaben APAWAGS (AOEV und Wassergenerierung) – Teilprojekt: Brennstoffreformierung – Schlussbericht**
von R. Peters, R. C. Samsun, J. Pasel, Z. Porš, D. Stolten (2008), VI, 106 Seiten
ISBN: 978-3-89336-547-0
23. **FREEVAL**
Evaluation of a Fire Radiative Power Product derived from Meteosat 8/9 and Identification of Operational User Needs
Final Report
project coord. M. Schultz, M. Wooster (2008), 139 pages
ISBN: 978-3-89336-549-4
24. **Untersuchungen zum Alkaliverhalten unter Oxycoal-Bedingungen**
von C. Weber (2008), VII, 143, XII Seiten
ISBN: 978-3-89336-551-7
25. **Grundlegende Untersuchungen zur Freisetzung von Spurstoffen, Heißgaschemie, Korrosionsbeständigkeit keramischer Werkstoffe und Alkalirückhaltung in der Druckkohlenstaubfeuerung**
von M. Müller (2008), 207 Seiten
ISBN: 978-3-89336-552-4
26. **Analytik von ozoninduzierten phenolischen Sekundärmetaboliten in *Nicotiana tabacum* L. cv Bel W3 mittels LC-MS**
von I. Koch (2008), III, V, 153 Seiten
ISBN 978-3-89336-553-1
27. **IEF-3 Report 2009. Grundlagenforschung für die Anwendung**
(2009), ca. 230 Seiten
ISBN: 978-3-89336-554-8
28. **Influence of Composition and Processing in the Oxidation Behavior of MCrAlY-Coatings for TBC Applications**
by J. Toscano (2009), 168 pages
ISBN: 978-3-89336-556-2
29. **Modellgestützte Analyse signifikanter Phosphorbelastungen in hessischen Oberflächengewässern aus diffusen und punktuellen Quellen**
von B. Tetzlaff (2009), 149 Seiten
ISBN: 978-3-89336-557-9

30. **Nickelreaktivlot / Oxidkeramik – Fügungen als elektrisch isolierende Dichtungskonzepte für Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Stacks**
von S. Zügner (2009), 136 Seiten
ISBN: 978-3-89336-558-6
31. **Langzeitbeobachtung der Dosisbelastung der Bevölkerung in radioaktiv kontaminierten Gebieten Weißrusslands – Korma-Studie**
von H. Dederichs, J. Pillath, B. Heuel-Fabianek, P. Hill, R. Lennartz (2009),
Getr. Pag.
ISBN: 978-3-89336-532-3
32. **Herstellung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen über physikalische Gasphasenabscheidung**
von N. Jordán Escalona (2009), 148 Seiten
ISBN: 978-3-89336-532-3
33. **Real-time Digital Control of Plasma Position and Shape on the TEXTOR Tokamak**
by M. Mitri (2009), IV, 128 pages
ISBN: 978-3-89336-567-8
34. **Freisetzung und Einbindung von Alkalimetallverbindungen in kohlebefeuerten Kombikraftwerken**
von M. Müller (2009), 155 Seiten
ISBN: 978-3-89336-568-5
35. **Kosten von Brennstoffzellensystemen auf Massenbasis in Abhängigkeit von der Absatzmenge**
von J. Werhahn (2009), 242 Seiten
ISBN: 978-3-89336-569-2
36. **Einfluss von Reoxidationszyklen auf die Betriebsfestigkeit von anodengestützten Festoxid-Brennstoffzellen**
von M. Ettler (2009), 138 Seiten
ISBN: 978-3-89336-570-8
37. **Großflächige Plasmaabscheidung von mikrokristallinem Silizium für mikromorphe Dünnschichtsolarmodule**
von T. Kilper (2009), XVII, 154 Seiten
ISBN: 978-3-89336-572-2
38. **Generalized detailed balance theory of solar cells**
by T. Kirchartz (2009), IV, 198 pages
ISBN: 978-3-89336-573-9
39. **The Influence of the Dynamic Ergodic Divertor on the Radial Electric Field at the Tokamak TEXTOR**
von J. W. Coenen (2009), xii, 122, XXVI pages
ISBN: 978-3-89336-574-6

40. **Sicherheitstechnik im Wandel Nuklearer Systeme**
von K. Nünighoff (2009), viii, 215 Seiten
ISBN: 978-3-89336-578-4
41. **Pulvermetallurgie hochporöser NiTi-Legierungen für Implantat- und Dämpfungsanwendungen**
von M. Köhl (2009), XVII, 199 Seiten
ISBN: 978-3-89336-580-7
42. **Einfluss der Bondcoatzusammensetzung und Herstellungsparameter auf die Lebensdauer von Wärmedämmschichten bei zyklischer Temperaturbelastung**
von M. Subanovic (2009), 188, VI Seiten
ISBN: 978-3-89336-582-1
43. **Oxygen Permeation and Thermo-Chemical Stability of Oxygen Permeation Membrane Materials for the Oxyfuel Process**
by A. J. Ellett (2009), 176 pages
ISBN: 978-3-89336-581-4
44. **Korrosion von polykristallinem Aluminiumoxid (PCA) durch Metalljodidschmelzen sowie deren Benetzungseigenschaften**
von S. C. Fischer (2009), 148 Seiten
ISBN: 978-3-89336-584-5
45. **IEF-3 Report 2009. Basic Research for Applications**
(2009), 217 Seiten
ISBN: 978-3-89336-585-2
46. **Verbundvorhaben ELBASYS (Elektrische Basissysteme in einem CFK-Rumpf) - Teilprojekt: Brennstoffzellenabgase zur Tankinertisierung - Schlussbericht**
von R. Peters, J. Latz, J. Pasel, R. C. Samsun, D. Stolten
(2009), xi, 202 Seiten
ISBN: 978-3-89336-587-6
47. **Aging of ¹⁴C-labeled Atrazine Residues in Soil: Location, Characterization and Biological Accessibility**
by N. D. Jablonowski (2009), IX, 104 pages
ISBN: 978-3-89336-588-3
48. **Entwicklung eines energetischen Sanierungsmodells für den europäischen Wohngebäudesektor unter dem Aspekt der Erstellung von Szenarien für Energie- und CO₂-Einsparpotenziale bis 2030**
von P. Hansen (2009), XXII, 281 Seiten
ISBN: 978-3-89336-590-6

49. **Reduktion der Chromfreisetzung aus metallischen Interkonnektoren für Hochtemperaturbrennstoffzellen durch Schutzschichtsysteme**
von R. Trebbels (2009), iii, 135 Seiten
ISBN: 978-3-89336-591-3
50. **Bruchmechanische Untersuchung von Metall / Keramik-Verbundsystemen für die Anwendung in der Hochtemperaturbrennstoffzelle**
von B. Kuhn (2009), 118 Seiten
ISBN: 978-3-89336-592-0
51. **Wasserstoff-Emissionen und ihre Auswirkungen auf den arktischen Ozonverlust**
Risikoanalyse einer globalen Wasserstoffwirtschaft
von T. Feck (2009), 180 Seiten
ISBN: 978-3-89336-593-7
52. **Development of a new Online Method for Compound Specific Measurements of Organic Aerosols**
by T. Hohaus (2009), 156 pages
ISBN: 978-3-89336-596-8
53. **Entwicklung einer FPGA basierten Ansteuerungselektronik für Justageeinheiten im Michelson Interferometer**
von H. Nöldgen (2009), 121 Seiten
ISBN: 978-3-89336-599-9
54. **Observation – and model – based study of the extratropical UT/LS**
by A. Kunz (2010), xii, 120, xii pages
ISBN: 978-3-89336-603-3
55. **Herstellung polykristalliner Szintillatoren für die Positronen-Emissions-Tomographie (PET)**
von S. K. Karim (2010), VIII, 154 Seiten
ISBN: 978-3-89336-610-1
56. **Kombination eines Gebäudekondensators mit H₂-Rekombinatorelementen in Leichtwasserreaktoren**
von S. Kelm (2010), vii, 119 Seiten
ISBN: 978-3-89336-611-8
57. **Plant Leaf Motion Estimation Using A 5D Affine Optical Flow Model**
by T. Schuchert (2010), X, 143 pages
ISBN: 978-3-89336-613-2
58. **Tracer-tracer relations as a tool for research on polar ozone loss**
by R. Müller (2010), 116 pages
ISBN: 978-3-89336-614-9

59. **Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) to Yangtze River sediments and their components**
by J. Zhang (2010), X, 109 pages
ISBN: 978-3-89336-616-3
60. **Weltweite Innovationen bei der Entwicklung von CCS-Technologien und Möglichkeiten der Nutzung und des Recyclings von CO₂**
Studie im Auftrag des BMWi
von W. Kuckshinrichs et al. (2010), X, 139 Seiten
ISBN: 978-3-89336-617-0
61. **Herstellung und Charakterisierung von sauerstoffionenleitenden Dünnschichtmembranstrukturen**
von M. Betz (2010), XII, 112 Seiten
ISBN: 978-3-89336-618-7
62. **Politiksznarien für den Klimaschutz V – auf dem Weg zum Strukturwandel, Treibhausgas-Emissionsszenarien bis zum Jahr 2030**
hrsg. von P. Hansen, F. Chr. Matthes (2010), 276 Seiten
ISBN: 978-3-89336-619-4
63. **Charakterisierung Biogener Sekundärer Organischer Aerosole mit Statistischen Methoden**
von C. Spindler (2010), iv, 163 Seiten
ISBN: 978-3-89336-622-4
64. **Stabile Algorithmen für die Magnetotomographie an Brennstoffzellen**
von M. Wannert (2010), ix, 119 Seiten
ISBN: 978-3-89336-623-1
65. **Sauerstofftransport und Degradationsverhalten von Hochtemperaturmembranen für CO₂-freie Kraftwerke**
von D. Schlehüser (2010), VII, 139 Seiten
ISBN: 978-3-89336-630-9
66. **Entwicklung und Herstellung von foliengegossenen, anodengestützten Festoxidbrennstoffzellen**
von W. Schafbauer (2010), VI, 164 Seiten
ISBN: 978-3-89336-631-6
67. **Disposal strategy of proton irradiated mercury from high power spallation sources**
by S. Chiriki (2010), xiv, 124 pages
ISBN: 978-3-89336-632-3
68. **Oxides with polyatomic anions considered as new electrolyte materials for solid oxide fuel cells (SOFCs)**
by O. H. Bin Hassan (2010), vii, 121 pages
ISBN: 978-3-89336-633-0

69. **Von der Komponente zum Stack: Entwicklung und Auslegung von HT-PEFC-Stacks der 5 kW-Klasse**
von A. Bendzulla (2010), IX, 203 Seiten
ISBN: 978-3-89336-634-7
70. **Satellitengestützte Schwerewellenmessungen in der Atmosphäre und Perspektiven einer zukünftigen ESA Mission (PREMIER)**
von S. Höfer (2010), 81 Seiten
ISBN: 978-3-89336-637-8
71. **Untersuchungen der Verhältnisse stabiler Kohlenstoffisotope in atmosphärisch relevanten VOC in Simulations- und Feldexperimenten**
von H. Spahn (2010), IV, 210 Seiten
ISBN: 978-3-89336-638-5
72. **Entwicklung und Charakterisierung eines metallischen Substrats für nanostrukturierte keramische Gastrennmembranen**
von K. Brands (2010), vii, 137 Seiten
ISBN: 978-3-89336-640-8
73. **Hybridisierung und Regelung eines mobilen Direktmethanol-Brennstoffzellen-Systems**
von J. Chr. Wilhelm (2010), 220 Seiten
ISBN: 978-3-89336-642-2
74. **Charakterisierung perowskitischer Hochtemperaturmembranen zur Sauerstoffbereitstellung für fossil gefeuerte Kraftwerksprozesse**
von S.A. Möbius (2010) III, 208 Seiten
ISBN: 978-3-89336-643-9
75. **Characterization of natural porous media by NMR and MRI techniques: High and low magnetic field studies for estimation of hydraulic properties**
by L.-R. Stingaciu (2010), 96 pages
ISBN: 978-3-89336-645-3
76. **Hydrological Characterization of a Forest Soil Using Electrical Resistivity Tomography**
by Chr. Oberdörster (2010), XXI, 151 pages
ISBN: 978-3-89336-647-7
77. **Ableitung von atomarem Sauerstoff und Wasserstoff aus Satellitendaten und deren Abhängigkeit vom solaren Zyklus**
von C. Lehmann (2010), 127 Seiten
ISBN: 978-3-89336-649-1

78. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Speeches and Plenary Talks
ed. by D. Stolten, B. Emonts (2010)
ISBN: 978-3-89336-658-3
- 78-1. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Parallel Sessions Book 1:
Fuel Cell Basics / Fuel Infrastructures
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 460 pages
ISBN: 978-3-89336-651-4
- 78-2. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Parallel Sessions Book 2:
Hydrogen Production Technologies – Part 1
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 400 pages
ISBN: 978-3-89336-652-1
- 78-3. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Parallel Sessions Book 3:
Hydrogen Production Technologies – Part 2
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 640 pages
ISBN: 978-3-89336-653-8
- 78-4. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Parallel Sessions Book 4:
Storage Systems / Policy Perspectives, Initiatives and Cooperations
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 500 pages
ISBN: 978-3-89336-654-5
- 78-5. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Parallel Sessions Book 5:
Strategic Analysis / Safety Issues / Existing and Emerging Markets
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 530 pages
ISBN: 978-3-89336-655-2
- 78-6. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Parallel Sessions Book 6:
Stationary Applications / Transportation Applications
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 330 pages
ISBN: 978-3-89336-656-9

78 Set (complete book series)

**18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010
Proceedings**

ed. by D. Stolten, T. Grube, B. Emonts (2010)

ISBN: 978-3-89336-657-6

79. Ultrafast voltex core dynamics investigated by finite-element micromagnetic simulations

by S. Gliga (2010), vi, 144 pages

ISBN: 978-3-89336-660-6

80. Herstellung und Charakterisierung von keramik- und metallgestützten Membranschichten für die CO₂-Abtrennung in fossilen Kraftwerken

von F. Hauler (2010), XVIII, 178 Seiten

ISBN: 978-3-89336-662-0

81. Experiments and numerical studies on transport of sulfadiazine in soil columns

by M. Unold (2010), xvi, 115 pages

ISBN: 978-3-89336-663-7

82. Prompt-Gamma-Neutronen-Aktivierungs-Analyse zur zerstörungsfreien Charakterisierung radioaktiver Abfälle

von J.P.H. Kettler (2010), iv, 205 Seiten

ISBN: 978-3-89336-665-1

83. Transportparameter dünner geträgerter Kathodenschichten der oxidkeramischen Brennstoffzelle

von C. Wedershoven (2010), vi, 137 Seiten

ISBN: 978-3-89336-666-8

84. Charakterisierung der Quellverteilung von Feinstaub und Stickoxiden in ländlichem und städtischem Gebiet

von S. Urban (2010), vi, 211 Seiten

ISBN: 978-3-89336-669-9

85. Optics of Nanostructured Thin-Film Silicon Solar Cells

by C. Haase (2010), 150 pages

ISBN: 978-3-89336-671-2

86. Entwicklung einer Isolationsschicht für einen Leichtbau-SOFC-Stack

von R. Berhane (2010), X, 162 Seiten

ISBN: 978-3-89336-672-9

87. Hydrogen recycling and transport in the helical divertor of TEXTOR

by M. Clever (2010), x, 172 pages

ISBN: 978-3-89336-673-6

88. **Räumlich differenzierte Quantifizierung der N- und P-Einträge in Grundwasser und Oberflächengewässer in Nordrhein-Westfalen unter besonderer Berücksichtigung diffuser landwirtschaftlicher Quellen**
von F. Wendland et. al. (2010), xii, 216 Seiten
ISBN: 978-3-89336-674-3
89. **Oxidationskinetik innovativer Kohlenstoffmaterialien hinsichtlich schwerer Luftfeinbruchstörfälle in HTR's und Graphitentsorgung oder Aufarbeitung**
von B. Schlögl (2010), ix, 117 Seiten
ISBN: 978-3-89336-676-7
90. **Chemische Heißgasreinigung bei Biomassenvergasungsprozessen**
von M. Stemmler (2010), xv, 196 Seiten
ISBN: 978-3-89336-678-1
91. **Untersuchung und Optimierung der Serienverschaltung von Silizium-Dünnschicht-Solarmodulen**
von S. Haas (2010), ii, 202 Seiten
ISBN: 978-3-89336-680-4
92. **Non-invasive monitoring of water and solute fluxes in a cropped soil**
by S. Garré (2010), xxiv, 133 pages
ISBN: 978-3-89336-681-1
93. **Improved hydrogen sorption kinetics in wet ball milled Mg hydrides**
by L. Meng (2011), II, 119 pages
ISBN: 978-3-89336-687-3
94. **Materials for Advanced Power Engineering 2010**
ed. by J. Lecomte-Beckers, Q. Contrepolis, T. Beck and B. Kuhn
(2010), 1327 pages
ISBN: 978-3-89336-685-9
95. **2D cross-hole MMR – Survey design and sensitivity analysis for cross-hole applications of the magnetometric resistivity**
by D. Fielitz (2011), xvi, 123 pages
ISBN: 978-3-89336-689-7
96. **Untersuchungen zur Oberflächenspannung von Kohleschlacken unter Vergasungsbedingungen**
von T. Melchior (2011), xvii, 270 Seiten
ISBN: 978-3-89336-690-3
97. **Secondary Organic Aerosols: Chemical Aging, Hygroscopicity, and Cloud Droplet Activation**
by A. Buchholz (2011), xiv, 134 pages
ISBN: 978-3-89336-691-0

98. **Chrom-bezogene Degradation von Festoxid-Brennstoffzellen**
von A. Neumann (2011), xvi, 218 Seiten
ISBN: 978-3-89336-692-7

99. **Amorphous and microcrystalline silicon applied in very thin tandem solar cells**
by S. Schicho (2011), XII, 190 pages
ISBN: 978-3-89336-693-4

100. **Sol-gel and nano-suspension electrolyte layers for high performance solid oxide fuel cells**
by F. Han (2011), iv, 131 pages
ISBN: 978-3-89336-694-1

101. **Impact of different vertical transport representations on simulating processes in the tropical tropopause layer (TTL)**
by F. Plöger (2011), vi, 104 pages
ISBN: 978-3-89336-695-8

102. **Untersuchung optischer Nanostrukturen für die Photovoltaik mit Nahfeldmikroskopie**
von T. Beckers (2011), xiii, 128 Seiten
ISBN: 978-3-89336-696-5

103. **Impact of contamination on hydrogenated amorphous silicon thin films & solar cells**
by J. Würdenweber (2011), XIV, 138 pages
ISBN: 978-3-89336-697-2

104. **Water and Organic Nitrate Detection in an AMS: Laboratory Characterization and Application to Ambient Measurements**
by A. Mensah (2011), XI, 111 pages
ISBN: 978-3-89336-698-9

105. **Entwicklung eines neuen Konzepts zur Steuerung der thermischen Ausdehnung von glaskeramischen Verbundwerkstoffen mit angepasster Fließfähigkeit am Beispiel der Hochtemperatur-Brennstoffzelle**
von E. Wanko (2011), xi, 134 Seiten
ISBN: 978-3-89336-705-4



Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 105
ISBN 978-3-89336-705-4